

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1910

THÈSE

N° 394

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

PAR

Albert-Jules CORNET

Né à Amiens (Somme) le 26 février 1875

Ancien élève de l'Institut chimique de Nancy

Licencié ès Sciences

Lauréat de la Faculté des Sciences de Nancy (Prix de Chimie 1896)

LES

SELS DE L'URÉE

ET

LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE

Président : M. POUCHET, professeur.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE ET C^{ie}, ÉDITEURS

15, Rue Racine, 15

1910

Thèse
Paris
1910.

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

42/41

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

Année 1910

THÈSE

394

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

PAR

Albert-Jules CORNET

Né à Amiens (Somme) le 26 février 1875

Ancien élève de l'Institut chimique de Nancy

† Licencié ès Sciences

Lauréat de la Faculté des Sciences de Nancy (Prix de Chimie 1896)

LES

SELS DE L'URÉE

ET

LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE

Président : M. POUCHET, professeur.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE ET C^{ie}, ÉDITEURS

15, Rue Racine, 15

1910



Faculté de Médecine de Paris

LE DOYEN	M. LANDOUZY
PROFESSEURS	MM.
Anatomie.	NICOLAS
Physiologie.	CH. RICHET
Physique médicale.	GARIEL
Chimie organique et Chimie générale.	GAUTIER
Parasitologie et Histoire naturelle médicale.	BLANCHARD
Pathologie et Thérapeutique générales.	ACHARD
Pathologie médicale.	WIDAL
Pathologie chirurgicale.	DEJERINE
Anatomie pathologique.	LANNELONGUE
Histologie.	PIERRE MARIE
Opérations et appareils.	PRENANT
Pharmacologie et matière médicale.	HARTMANN
Thérapeutique.	POUCHET
Hygiène.	GILBERT
Médecine légale.	CHANTEMESSE
Histoire de la médecine et de la chirurgie.	THOINOT
Pathologie expérimentale et comparée.	CHAUFFARD
	ROGER
	HAYEM
Clinique médicale.	DIEULAFOY
	DEBOVE
	LANDOUZY
	HUTINEL
Maladies des enfants.	
Clinique des maladies mentales et des maladies de l'encéphale.	GILBERT BAILLET
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	GAUCHER
Clinique des maladies du système nerveux.	RAYMOND
	DELBET
Clinique chirurgicale.	QUENU
	RECLUS
	SEGOND
Clinique ophtalmologique.	DE LAPERSONNE
Clinique des maladies des voies urinaires.	ALBARRAN
	BAR
Clinique d'accouchements.	PINARD
	RIBEMONT-DESSAIGNES
Clinique gynécologique.	POZZI
Clinique chirurgicale infantile.	KIRMISSON
Clinique thérapeutique.	ALBERT ROBIN

Agrégés en exercice

MM.			
AUVRAY	CUNEO	LAUNOIS	NOBECOURT
BALTHAZARD	DEMELIN	LECENE	OMBREDANNE
BRANCA	DEGREZ	LEGRY	POTOCKI
BEZANÇON (F.)	DUVAL (P.)	LENORMANT	PROUST
BRINDEAU	GOSSET	LOFFER	RENON
BROCA (A.)	GOUGET	MACAIGNE	RICHAUD
BRUMPT	JEANNIN	MAILLARD	RIEFEL
CARNOT	JEANSELME	MARION	SICARD
CASTAIGNE	JOUSSET (A.)	MORESTIN	ZIMMERN
CLAUDE	LABBE (M.)	MULON	
COUVELAIRE	LANGLOIS	NICLOUX	

Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'École a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE
DE MON PÈRE VÉNÉRÉ

*Souvenir ému de profonde
reconnaissance.*

A LA MÉMOIRE
DE MA MÈRE REGRETTÉE

Faible monument de piété filiale

A MA FEMME BIEN-AIMÉE

En témoignage d'affection.

A MON EXCELLENT COLLÈGUE ET AMI

LOUIS SEIGNEURET

Licencié ès Sciences, Docteur en Médecine
Ancien externe des Hôpitaux de Paris
Réminiscence de nos bonnes relations d'antan

A M. ET M^{me} SEIGNEURET-MONTANGERAND

*En remerciement de l'intérêt qu'ils
m'ont toujours porté.*

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR GABRIEL POUCHET

Professeur de pharmacologie et matière médicale
à la Faculté de Médecine de Paris.
Membre de l'Académie de Médecine
Officier de la Légion d'honneur.

A MON TRÈS CHER MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR A. DESGREZ

Docteur en Médecine et Docteur ès Sciences

Pharmacien de 1^{re} Classe

Chef des travaux de Chimie biologique à la Faculté de Médecine

Chevalier de la Légion d'honneur

MON CHER MAÎTRE,

Sur le point de quitter la Faculté de Médecine de Paris, il m'est un devoir bien doux à remplir, celui de vous remercier de toutes les bontés dont vous n'avez cessé de me combler au cours de mes études médicales.

Dans toutes les circonstances de ma scolarité, j'ai toujours trouvé auprès de vous aide et protection : je n'oublierai jamais tout ce dont je vous suis redevable.

Lors de la préparation de ma thèse, vous avez bien voulu m'accueillir dans votre laboratoire où j'ai reçu l'hospitalité la plus large et l'accueil le plus bienveillant.

Pendant toute la durée de mes recherches, vous vous êtes constamment montré le guide le plus sûr, l'aide le plus précieux et vous n'avez cessé de me prodiguer les encouragements les plus sincères.

Permettez-moi, mon cher Maître, de vous exprimer ici publiquement mes remerciements les plus vifs et mon dévouement le plus respectueux, et veuillez considérer cette déclaration non comme l'accomplissement d'un acte de loyauté, mais comme la manifestation d'une dette de reconnaissance.

A. CORNET.

Au début de ce travail, qu'il nous soit permis d'adresser à nos maîtres dévoués l'expression de toute notre reconnaissance pour les bonnes leçons qu'ils nous ont données durant le cours de nos études.

En Chimie biologique, nous avons suivi avec passion le cours que M. Armand Gautier professe avec tant de talent et celui que M. A. Desgrez exposait avec une bonhomie sans égale, un entrain endiablé, une conviction profonde, une ardeur inlassable et une chaleur communicative susceptibles de réchauffer l'enthousiasme des étudiants acquis à la science, de stimuler le zèle des neutres et de ramener à la cause des sciences dites accessoires (et cependant fondamentales) les esprits les plus rétifs et les volontés les plus défaillantes.

En Physique biologique, nous avons beaucoup profité de l'enseignement si précis et si clair de M. Gariel et de l'enseignement si instructif et si expérimental de M. Broca.

En Physiologie, nous avons écouté avec plaisir les leçons de M. Richet et celles de M. Langlois.

En Parasitologie, nous nous sommes vivement intéressé aux causeries si captivantes de M. Blanchard ainsi qu'aux conférences si documentées de M. Guiard.

En Médecine légale, nous avons suivi avec beaucoup de fruit le cours si concis de M. Thoinot et le cours que M. Balthazard professe avec une verve intarissable.

En Pharmacologie, nous nous sommes complu à l'enseignement si doctrinal de M. Pouchet et nous avons admiré sans réserve le cours de M. Richaud.

En Thérapeutique, nous avons été les élèves assidus de M. Gilbert et de M. Carnot.

A tous ces Maîtres, nous adressons nos remerciements les plus chaleureux.

Merci à M. le professeur Gilbert-Ballet, dans le service duquel nous avons, en qualité de stagiaire, passé une année qui nous a paru bien courte et où nous avons puisé, auprès de ce maître incomparable, les premiers éléments de la pathologie.

Merci de même à M. le Dr Barth qui nous a initié ensuite aux difficultés et aux finessees de la clinique.

Merci également à M. le professeur Félix Guyon dont nous avons suivi l'enseignement si fécond et si émaillé de délicieux traits d'esprit.

Merci à M. le Dr Marion pour ses cours de la Faculté et ses conférences de l'Hôtel-Dieu dont nous avons tiré le plus grand bénéfice.

L'accueil que nous a fait à la Clinique Baudelocque M. le professeur Pinard, les connaissances obstétricales que nous y avons acquises, lui sont autant de titres à notre gratitude.

Merci à nos amis Hébert, Guillemard, Moog et Peytel avec lesquels nous avons passé de si joyeux moments au laboratoire des travaux pratiques de chimie, en compagnie du bon Dr Pierre Régnier.

Merci de même à M. le professeur Mouneyrat.

Que notre bonne camarade M^{lle} Bl. Guende veuille bien accepter notre respectueux hommage.

Nous devons également des remerciements sincères à M. le Dr Henri Moreigne qui a bien voulu nous offrir gracieusement ses principales publications.

A la Bibliothèque de l'Ecole supérieure de Pharmacie, où nous avons effectué nos recherches bibliographiques, M. Dorveaux et M. Gillot nous ont prêté un précieux concours et nous ont singulièrement facilité notre tâche.

Nous tenons à les remercier avec effusion de leur

obligeance dont nous avons grandement usé et voire même abusé.

A la Bibliothèque de l'Ecole préparatoire de Médecine et de Pharmacie d'Amiens, où nous avons complété nos recherches, M. Magy s'est mis très aimablement à notre disposition et a droit, lui aussi, à nos sincères remerciements.

M. le professeur G. Pouchet a bien voulu nous faire le grand honneur d'accepter la présidence de notre thèse : nous tenons à l'assurer de notre profonde reconnaissance.

GÉNÉRALITÉS SUR L'URÉE

CHAPITRE I

ÉTYMOLOGIE

I. — Urée est un terme de chimie qui a été créé par Fourcroy et Vauquelin pour désigner un principe constituant de l'urine et rappeler son origine.

RÉFÉRENCE 1 (1). — « La matière urinaire spéciale, donnant à l'urine les propriétés caractéristiques, la constituant véritablement, lui donnant son odeur, sa couleur, sa saveur, son altérabilité en ammoniaque, en acides carbonique et acéteux, etc., c'est la plus abondante des matières contenues dans l'urine : elle forme seule les dix-neuf vingtièmes de ses matériaux : elle a été prise improprement pour un extrait savonneux par Rouelle le Cadet. C'est à elle qu'est due la cristallisation presque totale de l'urine évaporée en consistance de sirop, la forme solide et cristalline qu'elle prend dans cet état lorsqu'on y ajoute de l'acide nitrique concentré, la cristallisation des muriates de soude et d'ammoniaque modifiée, et en quelque sorte inversée, la première du cube à l'octaèdre et la seconde de l'octaèdre au cube. Cette matière animale particulière, que nous nommons Urée fera l'objet d'un mémoire particulier destiné à servir de suite à celui-ci. »

RÉFÉRENCE 2 (2). — « Les noms de matière savonneuse animale (Rouelle le Cadet), de matière extractive animale ou huileuse (chimistes divers) ne sont ni exacts, ni satisfaisants : nous nommons cette matière Urée et ce

nom qui n'offre rien de nouveau pour les médecins en se liant naturellement dans la mémoire avec celui d'urine et avec tous les termes d'anatomie, de physiologie et de médecine qui se rapportent aux organes, aux fonctions et aux altérations qu'offre ce liquide rappellera toujours et la substance d'où elle provient et la nature spécialement urinaire que sa combinaison détermine. »

RÉFÉRENCE 3 (3). — « Urée, nom que j'ai donné à une substance différente de toute autre matière animale et qui caractérise l'urine. »

RÉFÉRENCE 4 (4). — « Nous avons trouvé dans son étude approfondie la nécessité de lui donner un nom qui put détruire les notions anciennes incomplètes, erronées même qu'on en avait données avant nous, qui servit à la caractériser comme matière animale bien distincte et formant l'urine par sa dissolution dans l'eau. Voilà pourquoi nous avons adopté le mot d'Urée qui tient d'assez près à celui d'urine dont il ne diffère que par sa terminaison, pour rappeler tout à la fois sa nature particulière et son rapport intime avec la production de ce liquide. Ainsi on ne pourra plus la confondre avec un extrait, un savon, une huile dont les propriétés s'éloignent dans un grand nombre de points de celles de cette matière particulière. »

II. — L'étymologie du mot Urée nous ramène donc à celle du mot Urine.

Voici, à ce sujet, ce que l'on trouve dans les dictionnaires de Littré et de Larousse : « Urine, Berry Orine, Provençal Urina, Espagnol Orina, Portugais Ourina, Italien Urina, Orina, du Latin Urina, de même radical que le Grec Ouron, Ouros, Oros, Orros la partie séreuse du lait, qui se rattache au sanscrit Var, Vari eau, liquide, Vari rivière. Pictet fait venir ces derniers mots de la racine sanscrite Var couvrir, entourer, mais Eichhoff préfère les rattacher à la racine Var, Varsh arroser. »

CHAPITRE II

HISTORIQUE

La découverte de l'urée remonte à l'année 1773, époque où la chimie allait compter parmi les sciences exactes.

Elle est due à Rouelle (Hilaire-Marin), dit Rouelle le Cadet ou Rouelle le Jeune, né en 1718, mort à Paris en 1779, de son vivant démonstrateur en chimie au Jardin royal des Plantes (on dirait actuellement professeur de chimie au Muséum). Ce savant était le frère de Rouelle Guillaume-François), chimiste né à Mathieu, près de Caen, en 1703, mort à Passy, près de Paris, le 3 août 1770.

1. PÉRIODE ANTÉRIEURE A 1773 (ou période pré-uréique). — En lisant les auteurs qui, avant Rouelle le Cadet, ont écrit sur l'urine et ses constituants, on chercherait inutilement quelques notions un peu précises sur la matière qui nous occupe.

On reconnaît bien que la plupart de ces écrivains, ceux surtout qui ont considéré l'urine chimiquement, ont aperçu ce corps remarquable, mais ils ne l'ont ni assez étudié, ni assez séparé des autres principes de l'urine pour s'en faire une idée convenable.

Boerhaave (Hermann), de son vrai nom Boerhaaven (né à Woorhout, près de Leyde (Hollande), le 13 décembre 1668, mort à Leyde, le 23 septembre 1738,

en parlant de l'espèce de sapa ou de l'extrait de l'urine, le compare à une sorte de miel qu'il annonce être amer, âcre et non alcalin. Malgré le peu d'exactitude sur la nature de cette matière, l'illustre professeur de Leyde a soupçonné une partie de la vérité.

Marggraff (Andréas-Sigismund), né à Berlin le 3 mars 1709, mort à Berlin le 7 août 1782, en décrivant le sel d'urine qui donne du phosphore par la distillation, dit qu'il se dépose avec lui, sous forme de sédiments gras (*fæces pingues*) une substance qui donne de l'esprit de sel et de l'huile par la distillation.

Haller (Albrecht de) né à Berne (Suisse), le 16 octobre 1708, mort à Berne le 12 décembre 1777, Pott (Percival), né à Londres (Angleterre) en 1713, mort à Londres le 22 décembre 1788, Schlosser, Haupt et beaucoup d'autres l'ont bien également entrevue et il était impossible qu'elle échappât tout à fait à des hommes qui observaient les urines par différents moyens chimiques, mais exclusivement occupés des sels de ce liquide animal, ils n'ont rien dit en particulier de cette substance.

2° PÉRIODE DE 1773 A 1830 (ou période uréique empirique). — Rouelle le Cadet est le premier qui, en 1773, ait fait une mention plus expresse du corps qui nous occupe, en ait mieux saisi quelques-uns de ses caractères et qui l'ait décrit sous un nom particulier avec l'intention bien manifeste de le présenter comme une substance distincte.

Il nomma le produit de sa découverte Substance savonneuse de l'urine (*Extractum saponaceum urinæ*).

Voici, *in extenso*, ce qu'il dit en parlant de l'urine humaine (5) :

« 1° Cette urine contient, comme on sait, beaucoup d'eau ;

2° Elle contient aussi deux substances, l'une savonneuse et l'autre extractive qui sont solubles dans l'eau ;

3° Je distingue ces deux substances parce que l'une est soluble en grande quantité dans l'esprit de vin et que l'autre ne s'y dissout point ;

4° Celle qui est soluble dans l'esprit de vin, je la nomme savonneuse à cause de cette solubilité ;

5° J'appelle l'autre extractive parce qu'elle a comme les vrais extraits la propriété d'être indissoluble dans l'esprit de vin ou du moins s'y dissout-elle très peu : l'esprit de vin chaud a sur elle un peu d'action, mais elle le dépose par le refroidissement ;

6° En dissolvant ou extrayant par l'esprit de vin la partie savonneuse de l'urine humaine rapprochée en extrait, il se dissout une beaucoup plus grande quantité de partie extractive ; mais cette substance se sépare de l'esprit de vin et de la partie savonneuse par le repos : c'est même un des moyens que j'emploie pour la séparer des sels de l'urine ;

7° La partie extractive est en très petite quantité dans l'urine humaine. Si on opère en petit, on n'obtiendra que très peu de cette substance ;

8° La partie savonneuse séparée de toutes les autres matières est d'une nature saline et susceptible de cristallisation.

Je regarde cette substance savonneuse comme la matière nutritive des végétaux qui a changé de nature par la digestion et la circulation et par les nouvelles combinaisons qu'elle a éprouvées en passant dans l'économie animale avec laquelle elle s'est identifiée.

Cette substance séparée de l'esprit de vin est assez difficile à sécher au bain-marie pour être portée à un certain point de solidité.

Si on l'expose au feu dans un vaisseau de terre ou de fer elle présente assez bien l'effet de plusieurs corps muqueux tels que le miel et le sucre cuit jusqu'en consistance de caramel.

Elle est onctueuse et d'un brun foncé lorsque l'urine a été évaporée au bain-marie. Si elle ne répandait pas une mauvaise odeur, on la prendrait, à la seule vue, en bouillant, pour un miel fortement cuit.

Cette substance savonneuse attire assez puissamment l'humidité de l'air et se liquéfie lorsqu'elle est solide.

Elle contient de l'acide du sel marin.

Elle donne par l'analyse beaucoup plus de la moitié de son poids d'alcali volatil, peu d'huile et du sel ammoniac.

Le résidu n'est point alcalin : à la vérité il verdit légèrement le sirop violat, mais la lessive ne fait aucune effervescence avec les acides ;

9° La substance extractive ne présente pas tout à fait, à bien des égards, les mêmes phénomènes que la savonneuse.

Elle se dessèche sur une assiette au bain-marie comme les extraits de beaucoup de plantes : elle est noire et attire un peu l'humidité de l'air.

Elle donne dans l'analyse tous les produits des matières animales : je la regarde comme la matière extractive des végétaux qui a changé de nature par la digestion, la circulation et par les nouvelles combinaisons qu'elle a éprouvées en passant dans l'économie animale avec laquelle elle s'est identifiée.

Cette substance, séparée de la savonneuse et des sels, se dessèche beaucoup plus facilement que la savonneuse : elle attire peu l'humidité de l'air et est d'une très grande solubilité dans l'eau. »

Il est évident que, par toutes ces propriétés, Rouelle avait très bien caractérisé une substance particulière qu'il voulait surtout faire distinguer des extraits et que c'est bien celle qui nous occupe.

Presque oubliée après la publication de Rouelle le

Cadet, elle semble avoir échappé quelque temps aux chimistes qui s'occupèrent ultérieurement de l'urine.

En 1775, Scheele (Karl-Wilhelm), né à Stralsund (Suède) le 9 décembre 1742, mort à Koping le 21 mai 1786, dans son mémoire sur le calcul de la vessie (6) la désigne, sans la décrire, sous le nom de Matière extractive huileuse de l'urine.

En 1797, soit vingt-deux ans plus tard, la question entre dans une nouvelle phase. A cette époque, en effet, se placent les travaux de Cruicksank (William), né à Edimbourg (Angleterre) en 1746, mort en 1800.

Ces travaux se trouvent énoncés dans le *Traité sur le Diabète sucré* publié en Angleterre par le Dr Rollo (7).

Cruicksank décèle la substance qui nous occupe, d'abord dans les urines des diabétiques, puis dans les urines des gens sains : il la dénomme Matière extractive animale de l'urine.

Il découvre sa propriété la plus caractéristique, celle de précipiter par l'acide nitrique.

Il s'exprime ainsi à son sujet : « La matière extractive animale donne par la distillation d'abord de l'eau imprégnée de carbonate d'ammoniaque, ensuite le même sel concret, puis une huile empyreumatique fétide, après cela un peu de phosphore et enfin un charbon animal difficile à réduire en cendres. Traitée avec un poids double ou triple d'acide nitrique, elle donne la moitié de son poids d'écailles plates, rhomboïdales et brillantes, semblables à l'acide du borax. Par une chaleur douce, ces écailles s'évaporent en fumée blanche ; par une chaleur forte, elles brûlent avec une flamme rouge et une sorte de détonation semblable à celle du nitrate d'ammoniaque. »

En la même année 1797, Fourcroy (Antoine-François, comte de), né à Paris le 15 juin 1755, mort à Paris le 16 décembre 1809 et Vauquelin (Louis-Nicolas), né à

Saint-André-d'Hébertot (Calvados) le 16 mai 1763, mort à Saint-André-d'Hébertot le 14 novembre 1829, qui ignoraient les travaux de Cruickshank, annoncent, dans un très intéressant mémoire (8), avoir trouvé dans l'urine une substance singulière dont ils se proposent de poursuivre l'étude.

Ils disent ceci : « En versant dans cette liqueur épaisse de l'acide nitrique concentré, nous fûmes très surpris de voir se former au fond du vase une foule de cristaux soyeux et brillants qui croissaient sensiblement et s'élevaient jusqu'au haut du liquide. Au bout de quelques minutes, le tout s'est pris en une masse blanche et solide. Voici les propriétés de la nouvelle substance : elle est dissoluble dans l'eau et dans l'alcool ; mise sur un charbon allumé, elle se réduit en vapeurs blanches qui ont l'odeur d'huile brûlée. Sa dissolution dans l'eau cristallise très bien par l'évaporation spontanée ou à une chaleur douce. Elle a une odeur singulière, assez analogue à celle du castoreum. C'est assurément une très singulière matière qui a ainsi la propriété de se combiner à l'acide nitrique, de former avec lui un corps solide et cristallisable et de jouer en quelque sorte le rôle d'un alcali quoiqu'elle en soit très éloignée par sa nature. »

En 1799, ces mêmes chimistes remettent la question sur le tapis (1), dénomment leur matière Urée en l'honneur de l'urine et annoncent qu'elle fera l'objet d'un mémoire particulier.

Peu après, en effet, ils publient le mémoire annoncé (2) et voici, *in extenso*, comment ils résument leurs études approfondies de l'urée.

A) Cristallisation en masse lamelleuse et brillante, composée de lamelles ou de feuilletés jaunâtres et serrés dans le centre, ou de grains réunis et condensés.

Couleur constamment brune dans les parties déliquescentes.

Séparation subite de l'urine fortement évaporée par le refroidissement ou de l'alcool qui la tenait en dissolution pareillement évaporé ou refroidi.

Odeur urineuse, alliagée, d'une insupportable fétidité et affaiblissant les individus qui y sont exposés pendant quelque temps.

Saveur forte, piquante et âcre.

Adhérence aux vases qui la contiennent.

Dureté telle qu'on ne la coupe qu'avec peine.

B) Fusion très prompte, boursoufflement rapide par le feu, volatilisation et odeur atroce quand elle est chauffée vivement, destruction facile par la distillation à feu nu, production énorme de carbonate d'ammoniaque qui excède les deux tiers de son poids, traces constantes d'acide prussique, charbon très peu abondant, isolement du muriate d'ammoniaque, formant plus du sixième de sa masse et de quelques centièmes seulement d'acide benzoïque.

C) Attraction tellement forte pour l'eau qu'elle l'enlève promptement à l'atmosphère, qu'elle se ramollit et se fond à sa surface.

Etat pâteux et sirupeux, avec une couleur brune foncée, dû à cette déliquescence.

Dissolution rapide dans de petites quantités d'eau, coloration variée de cette dissolution suivant la proportion d'eau depuis le rouge brun jusqu'au jaune citron.

Conversion en carbonate d'ammoniaque par l'action de l'eau chaude, même avant son ébullition pourvu que cette action soit longtemps continuée.

D) Fermentescibilité très forte quand sa dissolution très étendue d'eau est mêlée d'une substance animale gélatineuse ou albumineuse.

Formation de carbonate et d'acétite d'ammoniaque, produits de cette fermentation putride.

Source de la rapide putréfaction de l'urine, de l'odeur infecte qu'elle répand.

E) Conversion lente en acide acéteux et en ammoniaque par l'acide sulfurique aidé de la chaleur.

Précipitation subite de sa dissolution concentrée en cristaux lamelleux, brillants, et comme soyeux par l'acide nitrique fort.

Décomposition lente, fusion presque totale en acide carbonique et en gaz azote, extrêmement abondants et qui se dégagent très longtemps par l'action de l'acide nitrique faible, aidée d'une chaleur douce.

Dissolution et conservation par l'acide muriatique.

Décomposition en ammoniaque et acide carbonique par l'acide muriatique oxygéné.

F) Enfin dissolution rapide par la potasse et passage constant de la matière à l'état de carbonate et d'acétite d'ammoniaque par l'action simultanée de la chaleur faible et de l'alcali fixe.

Union intime avec le muriate de soude dont elle fait passer le cube à l'octaèdre.

Union intime avec le muriate d'ammoniaque qu'elle transforme de l'octaèdre au cube.

G) L'urée est la matière animale la plus azotée possible.

Sa composition centésimale est C 14,7, H 13,3, N 32,5 ; O 39,5 : total 100.

L'urée de Fourcroy et Vauquelin était très impure. Ces savants ne l'ignoraient d'ailleurs pas puisqu'ils admettaient que 288 parties de leur produit brut contenait 68 parties d'impuretés formées de muriate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium), de muriate de soude (chlorure de sodium) et d'acide benzoïque (acide urique ?).

Cette urée était en outre colorée en jaune par le pigment urinaire (urochrome).

Berzelius (Jean-Jacques), chimiste suédois, né le 20 août 1779 à Westerlœsa (Ostrogothie), mort à Stockholm le 7 août 1848, semble être le premier qui ait obtenu l'urée à l'état isolé et qui, par conséquent, ait décrit ses propriétés avec quelque exactitude. Dans un ouvrage (8 bis) il observe que l'urée qu'il se procura n'avait pas de couleur et formait des cristaux prismatiques très distincts, ressemblant au nitre.

Thénard (Louis-Jacques, baron de), chimiste français, né à la Louptière-Thénard (Aube) le 4 mai 1774, mort à Paris le 20 juin 1857, décrit l'urée comme cristallisée en lames carrées ou en feuillets quadrilatères allongés dont l'épaisseur varie de 1 à 5 millimètres; elle est sans couleur, transparente, assez dure, d'une saveur fraîche, etc.

En 1812, John Davy (9), guidé par les conseils de son frère sir Humphrey Davy (lequel était l'aîné de cinq enfants) fait agir le chlore sur l'oxyde de carbone, découvre le gaz phosgène (chlorure de carbonyle) et le fait agir sur le gaz ammoniac. Il observe que 2 volumes de phosgène fixent 8 volumes d'ammoniaque. Il réalise ainsi la première synthèse de l'urée, mais comme M. Jourdain faisait de la prose, c'est-à-dire sans le savoir :

Le 24 juin 1817, William Prout (10), chimiste et médecin anglais, né en 1786, mort en 1856, obtient l'urée chimiquement pure et lui assigne sa composition centésimale exacte.

En 1820 Proust (Joseph-Louis) (11), né à Angers le 26 septembre 1754, mort à Angers le 5 juillet 1826, prépare une urée ne donnant pas de charbon par distillation et par suite différant de l'urée de Fourcroy et Vauquelin.

En 1824, Vauquelin (12) étudie la décomposition spontanée de l'urée en solution aqueuse, mais ne parvient pas à équationner le phénomène.

En 1824 Wohler (Friedrich), chimiste allemand, né à Eschersheim près de Francfort-sur-le-Mein, le 31 juillet 1800, mort à Göttingue le 23 septembre 1882, obtient de l'urée (13), par action du cyanogène sur l'ammoniaque.

En 1828, il effectue sa synthèse mémorable de l'urée (14) en traitant l'isocyanate de plomb par l'ammoniaque aqueuse. Son travail a un retentissement considérable, d'ailleurs parfaitement justifié.

En 1830, dans un très intéressant mémoire (15), il distille l'urée et obtient un composé cyanique (acide cyanurique) ; il distille l'acide urique desséché et obtient de l'urée ; il fait agir le cyanogène sur l'eau et obtient de l'urée.

En 1830, Dumas (Jean-Baptiste), né à Alais le 14 juillet 1800, mort à Cannes le 10 avril 1884, reprend la question étudiée en 1824 par Vauquelin et la solutionne (16). Dans sa décomposition spontanée, 1 molécule d'urée fixe 2 molécules d'eau pour former 1 molécule de carbonate d'ammoniaque. L'urée est donc au carbonate d'ammoniaque ce que l'oxamide est à l'oxalate d'ammoniaque : sa formule de constitution se trouve dès lors déterminée : la question de la chimie de l'urée entre dans une nouvelle phase.

3^e PÉRIODE DE 1830 A NOS JOURS (ou période uréique scientifique). — Les travaux sur l'urée s'accumulent de plus en plus et ne peuvent être rapportés ici sous peine d'allonger démesurément cet ouvrage.

CHAPITRE III

CONSTITUTION DE L'URÉE

TITRE I

COMPOSITION QUALITATIVE

L'urée est une substance organique, car elle brûle sur la lame de platine sans laisser de résidu (ce critérium n'est pas absolu, car la plupart des sels ammoniacaux et quelques autres substances, également minérales, se comportent de même).

L'urée renferme :

1° Du carbone, car, par combustion, elle donne du gaz carbonique qui trouble l'eau de chaux ;

2° De l'hydrogène, car, par combustion, elle donne de l'eau ;

3° De l'azote, car, par hydrolyse, elle donne de l'ammoniaque ; par oxydation, de l'azote ; par l'épreuve au potassium, du cyanure ;

4° De l'oxygène.

TITRE II

COMPOSITION QUANTITATIVE ET FORMULE BRUTE

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) donnent la première composition quantitative de l'urée.

La distillation sèche de 288 parties d'urée fournit 200 parties de carbonate d'ammoniaque, 10 parties de gaz hydrogène carboné, 7 parties de résidu charbonneux, 68 parties de muriate d'ammoniaque, de muriate de soude et d'acide benzoïque, enfin 3 parties de perte. — Défalcation faite des 68 parties de matières étrangères et des 3 parties de perte, $288 - (68 + 3)$, soit 217 parties d'urée fournissent 200 parties de carbonate d'ammoniaque, 10 parties de gaz hydrogène carboné, 7 parties de résidu charbonneux, et renferment par suite C 32,2, H 30,2, N 69,4, O 85,2 : total 217. On en déduit pour la composition centésimale C 14,7, H 13,3, N 32,5, O 39,5 : total 100.

Nota. — La composition trouvée s'accorde avec la formule $C^8 H^{18} N^{17} O^{18}$ qui donne C 14,754, H 13,388, N 32,514, O 39,344 : total 100, ou avec la formule plus approximative $C H^{11} N^2 O^3$ qui donne C 14,458, H 13,253, N 33,735, O 38,554 : total 100.

En 1817, J.-E. Bérard (17) attribue à l'urée la composition C 19,4, H 10,8, N 43,4, O 26,4 : total 100.

Nota. — Cette composition s'accorde avec la formule $C^{12} H^{80} N^{23} O^{12}$ qui donne C 19,512, H 10,840, N 43,632, O 26,016 : total 100, ou avec la formule plus approximative $C H^6 N^2 O$ qui donne C 19,355, H 9,677, N 45,161, O 25,807 : total 100.

En 1817, William Prout (10) annonce que 4 grains

d'urée brûlés par CuO ont fourni en poids C 0,799, H 0,267, N 1,867, O (par différence) 1,067, d'où la composition centésimale C 19,975, H 6,675, N 46,675, O 26,675, : total 100.

Nota. — Cette analyse, remarquablement exacte, correspond à la formule $C H^1 N^2 O$ qui donne C 20, H 6,666, N 46,667, O 26,667 : total 100.

En 1821, J.-L. Prévost et J.-B. Dumas (18) attribuent à l'urée du sang de chien la composition centésimale C 18,23, H 9,89, N 42,23, O 29,65 : total 100. Les auteurs concluent que leur urée est identique à celle de Bérard.

Nota. — L'analyse correspondrait à la formule $C^1 H^2 N^{10} O^6$ qui donne C 18,237, H 10,030, N 42,553, O 29,180, : total 100.

En 1823, le Dr Andrew Ure (19) trouve que l'urée, brûlée par CuO, a pour composition centésimale C 18,57, H 5,93, N 31,82, O 43,68 : total 100.

Nota. — L'analyse correspondrait à la formule $C^1 H^6 N^6 O^7$ qui donne C 18,461, H 6,154, N 32,308, O 43,077 : total 100.

En 1830, J.-B. Dumas (16) déclare que 0 gr. 3 d'urée donnent par hydrolyse 112 centimètres cubes de gaz carbonique à 0,760, et 214,8 cm³ (soit environ le double, de gaz ammoniac à 0,760. — L'urée renferme par suite 19,9 pour cent de carbone et 45,3 pour cent d'azote.

En 1830, Wohler et Liebig (20) trouvent que l'urée brûlée par CuO a pour composition centésimale C 20,02, H 6,71, N 46,73, O 26,54 : total 100. Ces résultats concordent avec ceux de Prout.

En 1831, Liebig (21) trouve que 1 gr. 2 d'urée donnent par combustion 0 gr. 915 de gaz carbonique et 0 gr. 72 d'eau — 100 d'urée auraient donné 76 gr. 25 de gaz carbonique (dont 20.795 de C) et 60 grammes d'eau (dont 6,666 d'H).

En 1863, S. Cloez (22) trouve que 0 gr. 5 d'urée séchée à 100 degrés, brûlés par CuO dans un tube en fer donnent 0 gr. 372 de gaz carbonique et 0 gr. 303 d'eau ; 100 grammes d'urée auraient donné 74,4 de gaz carbonique (dont 20,3 de C) et 60,6 d'eau (dont 6,733 d'H).

En 1883, J. Kjeldahl (23) trouve, par sa méthode, que l'urée contient 46,6 pour cent d'azote.

En 1892, L. Chencl (24) trouve que le dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl, accuse 46,5 pour cent de ce métalloïde.

En 1900, Francis Gano Benedict (25) trouve que 0 gr. 4022 d'urée donnent 0 gr. 2960 de gaz carbonique et 0 gr. 2399 d'eau ; 100 donneraient 73,595 de gaz carbonique (dont 20,071 de C) et 59,646 d'eau (dont 6,627 d'H) ; 0 gr. 4014 d'urée donnent 0 gr. 2941 de gaz carbonique et 0 gr. 2454 d'eau. 100 grammes donneraient 73,268 de gaz carbonique (dont 19,982 de C) et 61,136 d'eau (dont 6,792 d'H).

En 1903, G. Donzé et E. Lambling (26) déclarent que l'urée renferme 19,96 pour cent de carbone. Cet élément a été dosé par la méthode d'A. Desgrez, en remplaçant l'anhydride chromique par le bichromate de potasse.

Conclusion.— La formule brute de l'urée est $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

TITRE III

FORMULE MOLÉCULAIRE

Toutes les méthodes physico-chimiques (cryoscopie, ébullioscopie, tonométrie, etc.) s'accordent à assigner à l'urée le poids moléculaire 60.

La formule moléculaire de l'urée est donc la même que sa formule brute, soit $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Composition moléculaire : C 12, H 4, N 28, O 16 : total 60.

Composition centésimale : C 20, H 6,666, N 46,667, O 26,667 : total 100.

TITRE IV

FORMULE DE CONSTITUTION

I. — En supposant le carbone tétravalent, l'hydrogène monovalent, l'azote tri ou pentavalent, l'oxygène bivalent, la formule $\text{CH}^4\text{N}^3\text{O}$ peut s'écrire de plusieurs manières.

1° Carbone combiné à un seul métalloïde

A) Carbone combiné à l'hydrogène seul. Impossible.

B) Carbone combiné à l'azote seul :

a) Carbone relié à un seul azote, nécessairement pentavalent,

On peut formuler $\text{C} \equiv \text{N} - \text{O} - \text{NH}^4$ ou encore $\text{C} \equiv \text{N} - \text{NH}^3 (\text{OH})$;

b) Carbone relié aux deux atomes d'azote

Si les deux azote sont pentavalents, on peut formuler

$\text{C} \begin{array}{c} \text{NH}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}^2 \end{array} \text{O}$, $\text{C} \begin{array}{c} \equiv \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}^3 \end{array} \text{O}$, $\text{H}^3\text{N} = \text{C} = \text{N} (\text{H}) (\text{O})$,
 $\text{H}^4\text{N} - \text{C} \equiv \text{N} = \text{O}$, $\text{H}^2\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} (\text{H}) (\text{H}) (\text{O})$.

Si un azote est pentavalent, l'autre trivalent, on peut formuler $\text{N} \equiv \text{C} - \text{NH}^3 (\text{OH})$, $\text{H}^3\text{N} = \text{C} = \text{N} - \text{OH}$, $\text{H}^2\text{N} - \text{C} \equiv \text{NH} (\text{OH})$, $\text{HN} = \text{C} = \text{NH}^3 (\text{OH})$.

Les deux azote ne peuvent être tous deux trivalents.

C) Carbone combiné à l'oxygène seul. Impossible.

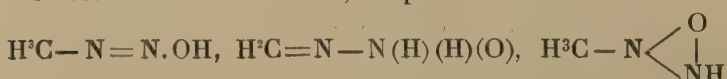
2° Carbone combiné à deux métalloïdes

A) Carbone combiné à l'hydrogène et à l'azote :

a) Carbone relié à un seul azote

Si cet azote est pentavalent, on peut formuler $H^3C = NH^2 - N = O$, $H^2C = N(O)(NH^2)$.

Si cet azote est trivalent, on peut formuler



b) Carbone relié aux deux azote

Si un azote est pentavalent, l'autre trivalent, on peut formuler $H^3N = C(H)(N = O)$.

Si les deux azote sont trivalents, on peut formuler $HO.N = C(H)(NH^2)$, $HN = C(H)(NH.OH)$, $H^3C(NH^2)(NO)$.

B) Carbone combiné à l'hydrogène et à l'oxygène

On peut formuler $H^3C - O - N = NH$.

C) Carbone combiné à l'azote et à l'oxygène :

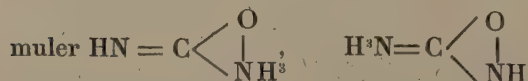
a) Carbone relié à un seul azote

Si cet azote est pentavalent, on peut formuler $O = C = NH = NH^2$, $O = C = NH^2 - NH^2$, $HO - C \equiv N = NH^2$, $HO - C \equiv NH - NH^2$.

Si cet azote est trivalent, on peut formuler $O = C = N - NH^2$.

b) Carbone relié aux deux azote.

Si un azote est pentavalent, l'autre trivalent, on peut for-



Si les deux azote sont trivalents, on peut formuler $O = C(NH^2)^2$, $HN = C(NH^2)(OH)$.

3° Carbone combiné aux trois métalloïdes

A) Carbone relié à un seul azote.

Si cet azote est pentavalent, on peut formuler
(HO) (H) C = NH = NH.

Si cet azote est trivalent, on peut formuler
(O) H) C — N = NH₃, HN = CH — O — NH₂.

B) Carbone relié aux deux azote.

On peut formuler (H²N) (H) C $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{NH} \end{array}$

II. — Depuis quelques années, une nouvelle hypothèse tend à prendre naissance : celle du carbone bivalent, pressentie par Armand Gautier (27) lors de ses admirables travaux sur les carbylamines et consacrée récemment par les recherches de J.-U. Nef (28).

a) Le composé CH² dénommé par J.-B. Dumas (29) radical méthylène, du grec *Methu* vin, esprit, et *hulè* bois (esprit de bois), n'a pas été obtenu jusqu'ici et ne le sera probablement jamais. Nous savons qu'aussitôt mis en liberté, il se polymérise pour donner CH² = CH² diméthylène ou éthylène.

b) Le composé C Cl² se produirait d'après G. Mosser (30) dans la décomposition du chloroforme par la potasse alcoolique CHCl³ + KOH = C Cl² + KCl + H² O.

c) Le composé CO est connu de longue date : c'est l'oxyde de carbone ou radical carbonyle.

d) Le composé CS est entrevu.

e) Le composé C = NH, d'après J.-U. Nef (28) n'est autre que l'acide prussique.

f) Le composé C = N. OH (carbyl-oxime), d'après J.-U. Nef (28) n'est autre que l'acide fulminique.

g) Les composés $C = N \cdot R$ (R étant un radical hydrocarboné CH^3 , etc.), d'après Armand Gautier (27), puis J.-U. Nef (28) ne sont autres que les carbylamines.

h) Le composé $C = N - N = C$ (isocyanogène) semble avoir été obtenu par Johannes Thiele (31) d'après l'équation $Br^2C = N - N = C \cdot Br^2 + 2 Zn = C = N - N = C + 2 Zn \cdot Br^2$. Il s'hydrolyse comme suit : $C = N - N = C + 4 H^2O \equiv H^2N - NH^2 + 2 H \cdot COOH$.

i) Le composé $N \equiv C - N = C$ (cyanisocyanogène) pourrait s'obtenir, d'après Nef (28-c) par l'action du chloroforme et de la potasse alcoolique sur la cyanamide (le gaz ainsi produit a une forte odeur de carbylamine) $N \equiv C - NH^2 + CHCl^3 + 3 KOH = N \equiv C - N = C + 3 KCl + 3 H^2O$.

En supposant le carbone bivalent, l'hydrogène monovalent, l'azote tri ou pentavalent, l'oxygène bivalent, la formule CH^4N^2O peut s'écrire à nouveau de plusieurs manières.

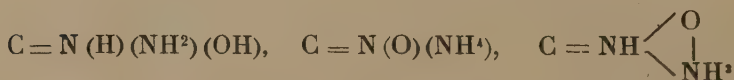
1° Carbone combiné à un seul métalloïde

A) Carbone combiné à l'hydrogène seul. Impossible.

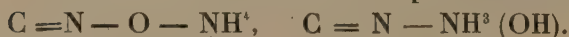
B) Carbone combiné à l'azote seul.

a) Carbone relié à un seul azote.

Si cet azote est pentavalent, on peut formuler

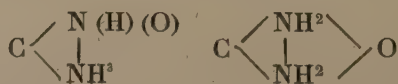


Si cet azote est trivalent, on peut formuler

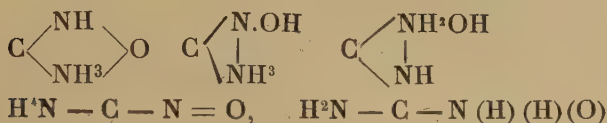


b) Carbone relié aux deux azote

Si les deux azote sont pentavalents, on peut formuler



Si un azote est pentavalent, l'autre trivalent, on peut formuler



Si les deux azote sont trivalents, on peut formuler $\text{H}^2\text{N} - \text{C} - \text{NH} (\text{OH})$.

c) Carbone combiné à l'oxygène seul. Impossible.

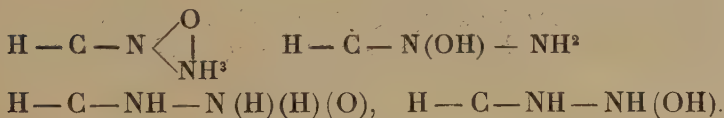
2° Carbone combiné à deux métalloïdes

A) Carbone combiné à l'hydrogène et à l'azote :

a) Carbone relié à un seul azote

Si cet azote est pentavalent, on peut formuler $\text{H} - \text{C} - \text{N} (\text{H}) (\text{NH}^2) (\text{O})$.

Si cet azote est trivalent on peut formuler :



b) Carbone relié aux deux azote. Impossible.

B) Carbone combiné à l'hydrogène et à l'oxygène :

On peut formuler $\text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{N} = \text{NH}^3$.

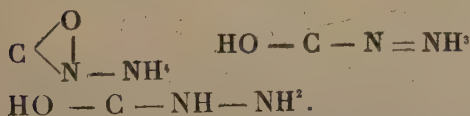
C) Carbone combiné à l'azote et à l'oxygène :

a) Carbone relié à un seul azote

Si cet azote est pentavalent, on peut formuler



Si cet azote est trivalent, on peut formuler



b) Carbone relié aux deux azote. Impossible.

3° Carbone combiné aux trois métalloïdes.

Impossible.

Nota. — Au point de vue mathématique les formules que nous venons d'exposer sont susceptibles d'existence. Au point de vue chimique, quelques-unes sont irrationnelles et par suite à rejeter.

Les formules à carbone bivalent sont la rare exception. Les formules à azote pentavalent sont peu fréquentes, sauf quand l'azote fait partie d'un groupement ammonium.

On restreint ainsi le champ des hypothèses.

Quoi qu'il en soit, l'ensemble des propriétés de l'urée conduit à lui assigner la formule de constitution $\text{CO}(\text{NH})_2$.

CHAPITRE IV

SYNONYMIES

I. — SYNONYMES FRANÇAIS

A. — *Synonymes empiriques (anciens).*

1° Substance savonneuse de l'urine, nom proposé par Rouelle le Cadet (5) pour rappeler que ce corps est soluble dans l'esprit de vin ;

2° Matière extractive huileuse, nom proposé par Scheele (6) qui prenait ce corps pour un extrait et une matière grasse ;

3° Matière extractive animale, nom proposé par Cruick-sank (7) ;

4° Substance urinaire, car l'urée est le principe fondamental de l'urine ;

5° Néphrine (du grec *nephros*, rein), car avant les expériences de Prévost et Dumas (18) exécutées en 1821, on croyait à tort que l'urée était élaborée par le rein ;

6° Oxyde urénique ammoniacal, par analogie avec l'oxyde ureux (Xanthine) et l'oxyde urique (acide urique) ;

7° Cyanate anomal d'ammoniaque, car l'urée a la composition de l'isocyanate d'ammonium sans en avoir les propriétés ;

8° Carbonite d'urile, nom proposé en 1835 par A. Morin, de Genève (32), car l'urée résulte de la combinaison de l'acide carbonéux CO avec le radical Urile N^{H} .

B. — *Synonymes scientifiques (actuels).*

1° Diamide carbonique, car l'urée $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ est de l'acide carbonique hypothétique considéré comme acide bibasique $\text{CO}(\text{OH})_2$, dans lequel les deux groupements oxhydrile ou hydroxyle OH sont remplacés par deux groupements amidogène NH_2 (d'où formation de deux fonctions Amide);

2° Carbo-diamide, par synthèse des deux noms précédents ;

3° Carbamide, par abréviation ;

4° Amide-amine carbonique, car l'urée $\text{H}_2\text{N} - \text{CONH}_2$ est de l'acide carbonique hypothétique considéré comme acide monobasique — alcool mono-atomique tertiaire $\text{HO} - \text{COOH}$ dans lequel l'oxhydrile acide OH du groupement carboxyle COOH est remplacé par un groupement amidogène NH_2 (d'où formation d'une fonction Amide) et l'oxhydrile alcoolique OH par un groupement amidogène NH_2 (d'où formation d'une fonction Amine).

Nota. — En réalité, l'acide carbonique n'est ni un acide bibasique, ni un acide alcool : c'est un terme à part, unique dans la série, et il est facile de le concevoir. Pour créer une fonction acide, il faut 1 atome de carbone. Pour créer une fonction alcool, il en faut un autre. L'acide carbonique hypothétique ne possédant qu'un seul atome de carbone ne peut pas plus être deux fois acide qu'une fois acide et une fois alcool. Ses réactions chimiques conduisent à l'envisager plutôt comme acide bibasique. En effet, il forme deux séries de sels avec la plus grande facilité. D'autre part, il donne un chlorure d'acide COCl_2 décomposable par l'eau : $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$. Ces deux réactions s'expliquent difficilement avec un acide alcool : on sait en effet que

les dérivés halogénés correspondant aux alcools sont stables en présence de l'eau.

5° Amide-alkali carbonique, terme utilisé dans l'*Encyclopédie chimique de Fremy* comme synonyme du précédent, alkali étant pris dans le sens d'amine, les amines étant des dérivés de l'ammoniaque (alkali volatil).

Nota. — Les amides-alkalis portent par abréviation le nom d'Alcalamides.

6° Amide carbamique, car l'urée est de l'acide carbamique hypothétique considéré comme acide amino-carbonique $H^2N - COOH$ dans lequel l'oxhydrile acide OH du groupement carboxyle est remplacé par un groupement amidogène NH^2 (d'où formation d'une fonction amide).

7° Amine carbamique, car l'urée est de l'acide carbamique hypothétique considéré comme amide-alcool $HO - CONH^2$ dans lequel l'oxhydrile alcoolique OH est remplacé par un groupement amidogène (d'où formation d'une fonction amine).

8° Carbonyl-diamine, car l'urée est constituée par deux molécules d'ammoniaque NH^3 dans lesquelles on remplace deux atomes d'hydrogène monovalent par le groupement carbonyle CO bivalent.

9° Carbonyl-amine, par abréviation du précédent : terme impropre, employé par Berthelot, et qui pourrait faire croire qu'il s'agit de l'acide isocyanique $CONH$

10° Carbamine, par nouvelle abréviation : terme impropre de Berthelot.

11° Amidure de carbonyle, car l'urée résulte de l'association du radical carbonyle CO et de deux groupements amidogène NH^2 .

D'autre part, l'urée est du chlorure de carbonyle $COCl^2$ dans lequel les deux atomes de chlore sont remplacés par deux groupements amidogène ou du sulfure de carbonyle COS dans lequel l'atome de soufre est rem-

placé par deux groupements amidogène (ces substitutions sont expérimentales).

12° Oxy-diamino-méthane, car l'urée est du méthane CH_4 dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène par deux groupements amidogène.

13° Oxy-diamino-formène, car le méthane s'appelle aussi formène.

II. — SYNONYMES ÉTRANGERS

Anglais : Urea .

Italien : Urea .

Allemand : Harnstoff (de Harn urine et Stoff matière).

CHAPITRE V

ISOMERIE ET POLYMERIE

TITRE I

ISOMÉRIE

Le mot Isomérie (du grec *isos* égal et *meros* partie : composé de parties égales) a été créé en 1831 par Berzelius. Sa signification a été modifiée depuis. Actuellement, on désigne sous le nom d'Isomères les corps qui, ayant la même composition centésimale, le même poids moléculaire, jouissent cependant de propriétés différentes.

Au chapitre III, titre IV, nous avons déterminé graphiquement les isomères de l'urée. Certains d'entre eux sont connus.

A. — ISOMÈRES A CARBONE TÉTRAVALENT

1° *Isocyanate d'ammonium* : $O = C = N - NH^4$. En 1830, Wohler et Liebig (20) obtiennent ce composé en faisant arriver dans un récipient bien sec des vapeurs d'acide isocyanique et du gaz ammoniac. Ils disent : « Le nuage qui se forma se précipita bientôt sous forme d'une poudre cristalline très blanche et très légère. On observa,

à l'ouverture du tuyau d'où sortait la vapeur d'acide isocyanique, une espèce de végétation très volumineuse qui se fondit bientôt par le dégagement de chaleur produit par la combinaison et tomba en gouttelettes liquides. La substance blanche cristalline est un véritable isocyanate d'ammoniaque... les gouttes fondues sont de l'urée toute formée. » On a : $\text{CONH} + \text{NH}^3 = \text{CONNH}^4 = \text{CO}(\text{NH}^2)^2$.

En 1900, James Walker et John K. Wood (33) obtiennent CONNH^4 à l'état solide et stable. Ces auteurs opèrent de deux manières :

a) Réaction par voie humide, en milieu étheré refroidi : on prépare une solution de CONH dans l'éther anhydre ; on prépare une solution de gaz ammoniac dans l'éther anhydre ; on mélange les solutions refroidies.

b) Réaction par voie sèche, en milieu gazeux dilué : on fait barboter un courant d'H sec dans une solution étherée refroidie de CONH : l'H entraîne des vapeurs de cet acide. On fait barboter un courant d'air dans une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque : l'air entraîne du gaz ammoniac. On amène les deux courants gazeux au fond d'un large ballon : la réaction se produit.

Nota. — La réfrigération des solutions, ou la dilution des gaz, ont pour but de prévenir l'élévation de température, et, par suite, l'isomérisation du CONNH^4 en urée.

2° *Isurétine. Méthényl-amidoxime* : $\text{H}^2\text{N} - \text{CH} = \text{N} \cdot \text{OH}$. — En 1868-1871, W. Lossen et P. Schifferdecker (34) faisant agir l'acide cyanhydrique sur l'hydroxylamine, obtiennent un composé qu'ils nomment Isurétine et auquel ils attribuent la formule $\text{HN} - \text{CH} - \text{NH} \cdot \text{OH}$ ou $\text{HN} = \text{CH} - \text{O} - \text{NH}^2$.

En 1884, Ferd. Tiemann et Paul Kruger (35) déclarent que l'Isurétine est en réalité la Méthénylamidoxime. On a donc $\text{C} \cdot \text{NH} + \text{NH}^2\text{OH} = \text{H}^2\text{N} - \text{CH} = \text{N} \cdot \text{OH}$.

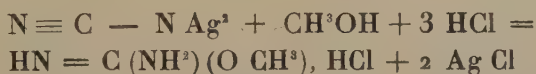
L'Isurétine peut se transformer en urée par hydrolyse
 $\text{HN}=\text{CH}-\text{NH}.\text{OH} + \text{H}.\text{OH} = \text{H}^2\text{N}-\text{CH}(\text{OH})(\text{NH}.\text{OH})$
 $= \text{H}^2\text{N}-\text{C}(\text{NH}^2)(\text{OH})(\text{OH}) = \text{H}^2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}^2 + \text{H}.\text{OH}.$

3° *Iso-Urée. Pseudo-Urée. Psi-urée. Hydroxy-amino-imino-méthane* : $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}^2)(\text{OH})$. — L. Bouveault dit (36) « MM. Stieglitz et Noble donnent le nom d'Iso-urées aux éthers imidés de l'acide carbonique $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}^2)(\text{OR})$. Ce mode de désignation n'est pas fondé, car on n'appelle pas Iso-amides les éthers imidés de l'acide formique $\text{HN}=\text{C}(\text{H})(\text{OR})$. »

Quoi qu'il en soit, l'Iso-urée n'a pas encore été isolée, mais on connaît ses éthers.

Exemple : la Méthyl iso-urée, ou Imido-carbamate de méthyle, ou Méthyl-imido-amido-formate ou Méthoxy formamidine $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}^2)(\text{O}.\text{CH}^3)$.

En 1899 et postérieurement, Julius Stieglitz et Ralph H Mc Kee (37) faisant réagir, pendant cinq à huit jours, 43 grammes de cyanamide argentique, 80 grammes d'alcool méthylique absolu et 19 grammes de gaz HCl sec (quantités qui sont entre elles comme 1 mol., 15 mol., et 3,1 mol.) obtiennent le chlorhydrate de méthyl iso-urée.



Même résultat en faisant passer 8 gr. 7 d'HCl sec dans une solution soigneusement refroidie de 10 gr. 5 de cyanamide dans 200 grammes d'alcool méthylique ayant été distillé sur du sodium. (Les quantités mises en œuvre sont entre elles comme 1,08 mol., 1 mol., 25 mol.)

En traitant par la potasse, on met la méthyl iso-urée en liberté $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}^2)(\text{OCH}^3)$, $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{HN}=\text{C}(\text{NH}^2)(\text{OCH}^3) + \text{KCl} + \text{H}.\text{OH}.$

Chauffée avec HCl dilué, la méthyl iso-urée donne de

l'urée : $\text{HN} = \text{C}(\text{NH}^2)(\text{OCH}^3) + \text{HCl} = \text{H}^2\text{N} - \text{CO} - \text{NH}^2 + \text{CH}^3\text{Cl}$. Par réaction secondaire, il se produit un peu de méthyluréthane : $\text{HN} = \text{C}(\text{NH}^2)(\text{OCH}^3) + \text{HCl} + \text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{N} - \text{CO} - \text{OCH}^3 + \text{NH}^4\text{Cl}$.

B. — ISOMÈRES A CARBONE BIVALENT

Fulminate d'ammoniaque $\text{C}_2 = \text{N} - \text{O} - \text{NH}^4$. — Ce composé est mal connu.

En 1801, Howard (38) dissout 100 grains de mercure dans 1 once 5 d'acide nitrique, refroidit la liqueur, ajoute une once d'alcool et découvre le mercure fulminant.

En 1824 Liebig et Gay-Lussac (39) préparent comme suit le fulminate d'argent : « On met dans un matras de demi-litre 45 grammes d'acide nitrique à 38 ou 40 degrés Baumé ($d = 1,36$ à $1,38$) et une pièce d'argent de demi-franc contenant 2 gr. 25 d'argent pur. Lorsque la dissolution de l'argent est terminée, on la verse dans 60 gr. d'alcool au titre de 85 à 87 degrés. Le liquide porté à l'ébullition se trouble bientôt et commence à déposer du fulminate d'argent... »

On peut admettre $3 \text{Ag} + 4 \text{NO}^3\text{H} = 3 \text{NO}^3\text{Ag} + \text{NO} + 2 \text{H}^2\text{O}$; $3 \text{Cu} + 8 \text{NO}^3\text{H} = 3 (\text{NO}^3)^2 \text{Cu} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}^2\text{O}$; $\text{NO}^3\text{H} + 2 \text{NO} + \text{H}^2\text{O} = 3 \text{NO}^2\text{H}$; $\text{CH}^3.\text{CH}^2\text{OH} + 2 \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{NO}^3\text{Ag} = 2 \text{C}=\text{NOAg} + 2 \text{NO}^3\text{H} + 3 \text{H}^2\text{O}$.

Il se forme en outre de nombreux produits secondaires.

L'alcool $\text{CH}^3.\text{CH}^2\text{OH}$ s'oxyde pour former de l'aldéhyde $\text{CH}^3.\text{CHO}$, de l'acide acétique $\text{CH}^3.\text{COOH}$, de l'acide glycolique $\text{CH}^2\text{OH} - \text{COOH}$, de l'acide oxalique $\text{COOH} - \text{COOH}$, de l'acide formique $\text{H}.\text{COOH}$.

L'acide nitrique, l'acide nitreux et les acides organiques

réagissent sur l'alcool pour former des éthers : nitrate d'éthyle, nitrite d'éthyle, acétate d'éthyle, glycolate d'éthyle, oxalate d'éthyle, formiate d'éthyle.

Il se forme également de l'acide cyanhydrique, peut-être par réduction de l'acide fulminique $C = NOH + H^2 = C = NH + H^2O$. Armand Gautier (40) formule $4 CH^3. CH^2 OH + 4 NO^3 H = 4 CNH + COOH - COOH + CH^3 OH - COOH + 9 H^2 O$.

Quoi qu'il en soit, le fulminate d'argent est la matière première utilisée pour la préparation des autres fulminates.

En 1848, John Hall Gladstone (41) met en contact du fulminate d'argent avec du cuivre métallique, en présence de beaucoup d'eau : l'argent se sépare et il se forme du fulminate cuivrique soluble : $2 C = NOAg + Cu = (C = NO)^2 Cu + 2 Ag$.

On décante la liqueur et on la mêle avec un grand excès d'ammoniaque : la moitié du cuivre s'élimine et est remplacée par de l'ammonium : $2 (C = NO)^2 Cu + 6 NH^3 + 2 H^2 O = (C = NO)^2 Cu, 2 (C = NONH^4) + Cu (NH^2 (OH) - NH^4)^2$. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré : le cuivre se précipite $(C = NO)^2 Cu, 2 (C = NONH^4) + 2 NH^3 + 3 H^2 S = CuS + 2 CSNNH^4 + 2 CO (NH^2)^2 + 2 H^2 O$.

En 1891, H.-N. Warren (42) dissout du fulminate d'argent dans l'eau chaude, le met à digérer avec de la limaille de cuivre, et recueille, sous forme d'un beau sel vert, le fulminate cuivrique obtenu.

Il dissout ce produit dans l'eau et l'additionne d'un excès d'ammoniaque, d'où obtention du fulminate double cupro-ammonique.

L'auteur recueille les cristaux bleu foncé ainsi formés, les dessèche sur acide sulfurique et les décompose par l'hydrogène sulfuré. Comme produits principaux il

obtient du sulfure de cuivre, du sulfocyanate d'ammonium, de l'urée, $(C = NO)^2 Cu$, $2 (C = NONH^4) + 2 H^2S = CuS + CSNNH^4 + 2 CO (NH^2)^2 + CO^2$.

TITRE II

POLYMÉRIE

On désigne actuellement sous le nom de Polymère (du grec *Polus* beaucoup et *Meros* partie, composé de plusieurs parties) tout corps qui, ayant même composition centésimale que son congénère, possède un poids moléculaire plus élevé et jouit par suite de propriétés chimiques différentes.

L'urée a un polymère connu : l'isocyanurate d'ammonium $(CO. NNH^4)^3$. Ce composé se produit par chauffage de l'urée. On a : $3 CO (NH^2)^2 = 3 CONNH^4 = (CO. NNH^4)^3$

Inversement, en 1857, Léon Chichkoff (43), chauffant de l'isocyanurate d'ammonium, a obtenu de l'urée, après déflagration.

SELS DE L'URÉE



CHAPITRE I

CONSIDÉRATIONS PRELIMINAIRES

I. — THÉORIE ANCIENNE. — L'urée donne 3 sortes de dérivés :

1° L'urée, affectant des propriétés basiques, est susceptible de se combiner avec les acides, minéraux ou organiques, pour engendrer des sels.

Exemple : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, HCl .

Exemple : $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{COOH}$.

A priori, l'urée renfermant 2 groupements amidogène NH^2 , doit être bibasique et par suite doit fixer 2 molécules d'un acide monohydrogéné tel que HCl ou NO^3H . L'expérience montre cependant que l'urée est monobasique. Pour expliquer cette anomalie, on considère alors l'urée comme étant l'amide-amine carbonique $\text{H}^2\text{N} - \text{CONH}^2$. (Voir page 36, 4°).

Dans cette hypothèse, l'acide neutralise la fonction amine et respecte la fonction amide.

La basicité de l'urée est d'ailleurs des plus variables. Le phosphate normal, par exemple, devrait être $3 \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, PO^4H^3 . Or, nous verrons qu'il n'en est rien.

Nota. — On a cru pendant un certain temps que l'urée se combinait avec les hydracides, tels HCl , et avec les anhydrides d'oxyacides, tels N^2O^5 . En 1838 Regnault (56) a démontré que l'urée se combine en réalité avec les oxyacides tels NO^3H .

2° L'urée affectant des propriétés acides, est susceptible de se combiner avec les bases, ou plutôt avec les oxydes, pour former des composés particuliers.

Exemple : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HgO} ; 2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{HgO} ; \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 \text{HgO}$ ou $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{Ag}^2\text{O}$.

L'acidité de l'urée est également mal définie.

3° L'urée, affectant des propriétés neutres, est susceptible de se combiner avec les sels neutres pour constituer des associations spéciales.

Exemple : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NaCl}, \text{H}^2\text{O}$.

II. — THÉORIE ACTUELLE. — L'urée donne 2 sortes de dérivés.

1° L'urée donne des dérivés de substitution.

La carbamide ayant pour formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$ et possédant par suite 4 atomes d'hydrogène substituables, on conçoit l'existence de 4 catégories de dérivés de substitution.

A. — Les dérivés monosubstitués $\text{CO}(\text{NHX})(\text{NH}^2)$ dans lesquels X représente, soit un élément monovalent (métalloïdique comme Cl ou métallique comme K), soit un radical monovalent (CH^3 par exemple) : dans ce dernier cas, les dérivés portent le nom d'Uréines.

Aux dérivés monosubstitués se rattache pour nous la Monopotassium-urée.

B. — Les dérivés bisubstitués qui peuvent être symétriques $\text{CO}(\text{NHX})(\text{NH}^2)$ ou asymétriques $\text{CO}(\text{NXY})(\text{NH}^2)$. Dans ces formules X et Y conservent la même acception que le X précédent.

Aux dérivés bisubstitués symétriques se rattachent pour nous la Dipotassium-urée, la Zinco-urée, l'Argento-urée.

C. — Les dérivés trisubstitués $\text{CO}(\text{NXY})(\text{NHZ})$, qui n'ont pas de représentants dans notre étude.

D. — Les dérivés tétrasubstitués $\text{CO}(\text{NXY})(\text{NZT})$.

A cette catégorie se rattacherait la Mercurio-urée

$\text{CO}(\text{N} = \text{Hg})^2$ non isolée, mais dont on connaît l'hydrate et les sels.

2° L'urée donne des dérivés d'addition,

Deux hypothèses permettent d'interpréter les faits.

A.—*Hypothèse moderne classique*.—Les dérivés d'addition sont des sels d'azonium : en d'autres termes, la fixation a lieu sur l'azote qui, trivalent dans l'urée, devient pentavalent en combinaison.

a) Un seul azote peut changer de valence : ainsi, d'après Ostwald, l'urée en se dissolvant dans l'eau, fixe 1 molécule de ce composé $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{H}.\text{OH} = \text{CO}(\text{NH}^2\text{H}.\text{OH})(\text{NH}^2)$ et le produit engendré est la base des dérivés d'addition : on peut y remplacer OH par un élément monovalent tel que Cl (d'où chlorhydrate d'urée) ou par un radical monovalent, soit minéral tel que $\text{O}.\text{NO}^2$ (d'où nitrate d'urée) soit organique, tel que $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$.

b) Les deux azote peuvent changer de valence : ainsi, d'après Ruspaggiari, l'hydrate de mercurio-urée $\text{CO}(\text{NHgH}.\text{OH})^2$ est la base des sels de mercurio-urée.

B. — *Hypothèse récente, due à Werner (147)*. Les dérivés d'addition sont des sels d'oxonium : en d'autres termes, la fixation a lieu sur l'oxygène qui, bivalent dans l'urée, devient tétravalent en combinaison.

Baeyer a établi, en effet, que dans certaines circonstances, l'oxygène possède des propriétés basiques et doit être considéré comme tétravalent.

Dans cette hypothèse, les dérivés d'addition de l'urée ont pour formule $(\text{H})(\text{X})\text{O} = \text{C}(\text{NH}^2)^2$, exemple : Chlorhydrate d'urée $(\text{H})(\text{Cl})\text{O} = \text{C}(\text{NH}^2)^2$.

Pour appuyer sa manière de voir, Werner invoqué les arguments suivants :

a) Les amides donnent avec les acides des sels instables : l'urée constituerait une exception si on admet l'hypothèse classique ;

b) L'urée étant la diamide carbonique, devrait fixer 2 molécules d'acide monohydrogéné, si on admet l'hypothèse classique. Or elle n'en fixe qu'une molécule : la nouvelle hypothèse rend parfaitement compte de ce fait ;

c) L'urée $O = C(NH^2)^2$ est proche parente de la guanidine $HN = C(NH^2)^2$.

Dans cette dernière, la salification est imputable au groupement imidogène NH dont l'azote trivalent devient pentavalent. Exemple :: chlorhydrate de guanidine $(H)(Cl)(H)N = C(NH^2)^2$.

Même remarque en ce qui concerne les imido-éthers. Ainsi la méthylisourée (Imido carbamate de méthyle) $HN=C(NH^2)(OCH^3)$ donne un chlorhydrate de formule $(H)(Cl)(H)N = C(NH^2)(OCH^3)$.

Même remarque en ce qui concerne les amidines (composés basiques, ainsi dénommés par Wallach, et qui sont des amides, dans lesquelles l'O bivalent du groupement fonctionnel $CONH^2$ est remplacé par le groupement NH également bivalent. $R - CONH^2 =$ Amide. $R - C(NH)(NH^2) =$ Amidine). La méthyl isourée est la méthoxy-formamidine ;

d) L'urée $O=C(NH^2)^2$ est proche parente de la sulfo-urée ou thio-urée $S = C(NH^2)^2$. Or, lorsqu'on fait agir les iodures d'alcoyls sur la sulfo-urée, la fixation a lieu sur le soufre qui de bivalent devient tétravalent, Exemple: $S = C(NH^2)^2 + C^2H^5I = (C^2H^5)(I)S = C(NH^2)^2$;

e) Enfin, en règle générale, dans les réactions d'addition, la fixation se produit là où il y a une double liaison.

En conséquence, Werner admet les analogies suivantes :

$(H)(X)(H)N = C(NH^2)^2$ Sels d'azonium (ou d'ammonium).

(H) (X) $S = C (NH^2)^2$ Sels de thionium.

(H) (X) $O = C (NH^2)^2$ Sels d'oxonium.

Nous retrouverons les théories de Werner Chapitre III titre XI.

Nota. — D'après ce que nous venons d'exposer, nous devrions décrire en deux chapitres distincts :

1^o Les dérivés de substitution ;

2^o Les dérivés d'addition .

Nous préférons toutefois étudier successivement :

1^o Les combinaisons métalloïdiques ;

2^o Les combinaisons métalliques.

Nous adopterons, pour ce qui va suivre, la classification des éléments qui figure au *Traité de Chimie minérale de Moissan*.

Nous ajouterons que nous avons calculé nous-même les compositions moléculaires et centésimales de tous les sels, ainsi que les valeurs numériques de toutes les transformations. Les poids atomiques restant ainsi constants, les nombres indiqués sont comparables entre eux.

CHAPITRE II

COMBINAISONS MÉTALLOIDIQUES DE L'URÉE

TITRE I

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CHLORE

1° CHLORYDRATE D'URÉE : $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2$, HCl. — *Composition moléculaire* : C 24, H 9, N 56, Cl 35,5, O 32 : Total 156,5, ou Urée 120, HCl 36,5 : Total 156,5. — *Composition centésimale* : C 15,335, H 5,751, N 35,783, Cl 22,684, O 20,447 : Total 100, ou Urée 76,677, HCl 23,323 : Total 100.

En 1854, V. Dessaignes (44) dit : « J'ai obtenu un sous chlorhydrate d'urée en ajoutant à 2 équivalents d'urée 1 équivalent d'acide chlorhydrique et abandonnant la solution sous une cloche avec de la chaux. C'est un beau sel cristallisant en longues lames parallèles et accolées. Il est peu déliquescent. Séché dans le vide 0,797 gr. ont donné 0,727 gr. de chlorure d'argent : c'est en 100 parties 23,19 d'acide chlorhydrique ».

On a : $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2$, HCl + $\text{NO}^3 \text{ Ag} = \text{CO (NH}^2\text{)}^2$, $\text{NO}^3\text{H} + \text{CO (NH}^2\text{)}^2 + \text{AgCl}$ [156,5 + 170 = 123 + 60

+ 143,5 d'où $100 + 108,626 = 78,594 + 38,339 + 91,693$].

2° CHLORHYDRATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}$. — *Composition moléculaire* : C 12, H 5, N 28, Cl 35,5, O 16 : Total 96,5, ou Urée 60, HCl 36,5 : Total 96,5. — *Composition centésimale* : C 12,435, H 5,181, N 29,016, Cl 36,788, O 16,580 : Total 100, ou Urée 62,176, HCl 37,824 : Total 100.

a) *Préparation*. — En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) disent : « L'acide muriatique (HCl) précipite en flocons bruns la dissolution d'urée dans l'alcool ». Ils ajoutent : « L'acide muriatique n'exerce aucune action sensible sur l'urée ».

Berzelius, dans son *Traité de chimie* (90) déclare que les acides hydrogénés (hydracides) se combinent à l'urée sans addition d'eau.

Hagen, à la suite d'une remarque figurant au *Traité de chimie de Liébig* (45) trouve que l'urée se combine directement par voie sèche, avec le gaz chlorhydrique.

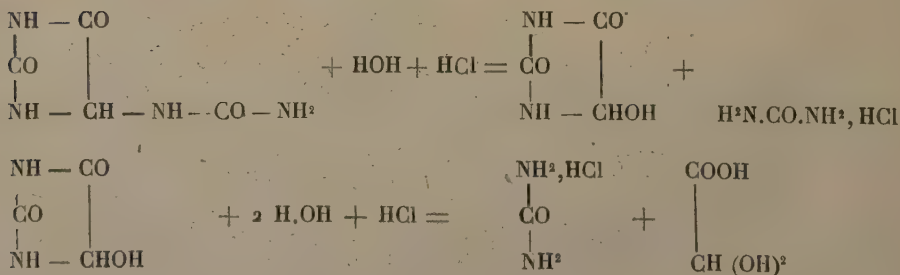
En 1842, O.-L. Erdmann (46) effectue deux tentatives différentes.

1° Il dit : « *A priori*, il paraît simple d'obtenir le chlorhydrate d'urée par double décomposition entre l'oxalate d'urée et le chlorure de calcium : cependant l'expérience ne réussit pas. En solution aqueuse, quand on traite l'oxalate d'urée par le chlorure de calcium, ou inversement, on obtient une liqueur très acide renfermant de l'urée et de l'acide chlorhydrique libres. Par évaporation l'acide chlorhydrique se dégage et lorsque la liqueur est réduite à un faible volume, il cristallise un peu d'urée libre et de sel ammoniac. »

On a donc : $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{COOH-COOH} + \text{Ca Cl}^2, 6 \text{H}^2\text{O} = 2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{H Cl}] + (\text{COO})^2 \text{Ca}, \text{H}^2\text{O} + 5 \text{H}^2\text{O}$;
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{HCl}$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{ONH}^2)^2$; $\text{CO}(\text{ONH}^2)^2 + 2 \text{HCl} = \text{CO}^2 + 2 \text{NH}^4 \text{Cl} + \text{H}^2\text{O}$;

2° Il écrit : « Dans le but de déterminer les proportions suivant lesquelles l'urée se combine avec le gaz chlorhydrique sec, j'ai fait répéter l'expérience de Hagen par M. Kruttsch. Voici les résultats qu'il a obtenus dans mon laboratoire. Sous l'action du gaz chlorhydrique desséché sur acide sulfurique et chlorure de calcium, l'urée commence par fondre, puis absorbe vivement le gaz. On favorise la réaction en plongeant dans un bain-marie l'appareil absorbeur (l'appareil dessiccateur cylindrique de Liebig convient très bien en le mettant un peu oblique), on obtient ainsi assez facilement la saturation complète. Tant qu'il est chaud, le composé se présente en une liqueur jaune pâle, huileuse, de laquelle, si l'absorption a été convenable, on peut chasser l'excès de gaz chlorhydrique à l'aide d'un courant d'air sec. Par refroidissement le chlorhydrate d'urée se prend, avec un dégagement de chaleur considérable, en une masse blanche, dure, cristalline, feuilletée et radiée. 3,316 grammes d'urée ont fixé à saturation 1,997 gr. de gaz HCl : 60 (1 molécule) en auraient fixé 36,133 — 10,524 d'urée ont fixé 6,259 de gaz : 60 en auraient fixé 35,684. — Le composé a donc pour formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, HCl.

En 1842, J. Pelouze (47) dit : « 1° Avec l'urée sèche et le gaz hydrochlorique (HCl), j'ai obtenu le sel $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, HCl ; 2° Chauffée légèrement avec de l'acide hydrochlorique, l'allantoïne s'y dissout et la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux d'hydrochlorate d'urée. Aucun gaz ne se dégage dans cette circonstance. »



En 1847, J.-E. de Vry (48) confirme qu'on obtient le chlorhydrate d'urée en dirigeant du gaz HCl sec sur de l'urée pulvérisée.

b) *Propriétés.* — En 1842, Erdmann (46) indique ce qui suit : L'affinité de l'urée pour l'acide chlorhydrique est très faible. L'air humidifie le chlorhydrate d'urée, qui tombe aussitôt en déliquium, sous forme d'une liqueur très acide, d'où HCl s'évapore. — L'eau le décompose en urée et HCl, car l'affinité de l'eau pour l'acide est telle qu'elle l'enlève à l'urée. — Il se dissout sans altération apparente dans l'alcool absolu bouillant : la liqueur n'a pas l'odeur d'un éther. Après refroidissement, elle fournit quelques cristaux, non de chlorhydrate d'urée, mais de chlorure d'ammonium. L'acide nitrique, versé dans la solution alcoolique de chlorhydrate d'urée donne aussitôt une abondante précipitation de nitrate d'urée $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{HCl} + \text{NO}^3 \text{H} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NO}^3 \text{H} + \text{HCl}$.

En 1847, J.-E. de Vry (48) apporte la contribution suivante :

Le chlorhydrate d'urée, chauffé au bain d'huile, se décompose à 145° avec impétuosité et formation de sel ammoniac : la température s'élève au-dessus de 200° même si on a vivement éloigné le bain. En dissolvant la masse solide dans l'eau bouillante et laissant refroidir, on obtient une grande quantité d'acide cyanurique blanc comme neige : l'eau mère contient du sel ammoniac. — Si, au lieu d'éloigner le bain dès 145° , on continue à élever la température jusqu'à environ 320° , puis qu'on chauffe la masse avec l'eau, l'acide cyanurique fait place au composé blanc découvert par Liebig et Wohler.

Nous pouvons conclure ainsi :

A 145° , il se forme de l'acide cyanurique : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{HCl} = \text{CO N NH}^4 + \text{HCl} = \text{CO NH} + \text{NH}^4\text{Cl}$; 3 CO NH

$= [\text{CO NH}]^3$. A 320° , il se forme de la cyamélide ($\text{O. C} = \text{NH}$)³.

c) *Hydrolyse*. — En 1889, James Walker (19) étudie la question :

Principe : le chlorhydrate d'urée, en s'hydrolysant, donne de l'urée et de l'acide chlorhydrique. Si on opère en présence d'acétate de méthyle, cet éther se saponifie, d'autant plus rapidement que la quantité d'HCl libre est plus grande. $\text{CH}^3.\text{COO CH}^3 + \text{H.OH} = \text{CH}^3.\text{COOH} + \text{CH}^3\text{OH}$. La mesure de la catalyse de l'acétate de méthyle donne la mesure de l'hydrolyse du chlorhydrate d'urée.

L'auteur opère à la température de 25° .

Toutes choses égales d'ailleurs, le taux de la catalyse de l'acétate de méthyle par HCl normal est 0,00315, et par $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, HCl 0,00174. Il en résulte que le chlorhydrate d'urée est hydrolysé dans la proportion de 0,00174 pour 0,00315, soit 55 pour cent. En d'autres termes, la solution renferme 55 o/o [Urée + HCl libres] + 45 o/o [Chlorhydrate d'urée].

En 1895, James Walker et Emily Aston (50) reprennent la question :

Principe : le chlorhydrate d'urée, en s'hydrolysant, donne de l'urée et de l'acide chlorhydrique. Si on opère en présence de saccharose, ce sucre s'invertit d'autant plus rapidement que la quantité d'HCl libre est plus grande. $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{H}^2\text{O} = \text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHO} + \text{CH}^2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}-\text{CH}^2\text{OH}$. La mesure polarimétrique de l'inversion du saccharose donne la mesure de l'hydrolyse du chlorhydrate.

On prépare de l'urée chimiquement pure, on la neutralise par de l'HCl. [Pratiquement, on laisse un léger excès de base qui n'influence pas l'inversion du sucre de canne, tandis qu'un léger excès d'HCl l'accélère-

rait beaucoup.] On fait une solution de chlorhydrate d'urée N/15.

On dissout 200 gr. de saccharose cristallisé pur dans 1 litre d'eau, on filtre, on fait bouillir $3/4$ d'heure au réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on ajoute 2 cm³ de chloroforme pur et on adapte au flacon un bouchon stérilisé et un siphon. La solution ainsi préparée se maintient parfaitement claire au delà de trois semaines.

Ceci étant, les expériences sont effectuées à 60°.

On dilue la solution de saccharose avec son propre volume d'eau distillée et on passe au polarimètre : soit à cette lecture initiale.

On chauffe préalablement à 60° les deux solutions de chlorhydrate et de saccharose, puis on les mélange volume à volume, de sorte que la solution de chlorhydrate d'urée devient N/30. On maintient à 60°.

Après 1 minutes de mélange, on prélève 10 cm³ de liqueur, on les ajoute à 2,5 cm³ de solution CH³ COONa 3 N, dans le but d'arrêter l'action invertissante de l'HCl libre en remplaçant ce dernier par l'acide acétique qui n'a qu'une action invertissante lente. (HCl + CH³ COONa = NaCl + CH³ COOH). On passe au polarimètre : soit à la lecture effectuée.

En dernier lieu, on mélange la solution de saccharose avec son volume de solution d'HCl et on chauffe à 100° pour accélérer l'inversion, soit f la lecture finale.

La vitesse d'inversion, *grosso modo* proportionnelle à la quantité d'HCl libre en solution, est :

$$C = \frac{1}{t} [\log (i - f) - \log (a - f)]$$

Avec HCl N/30 seul, on trouve $C = 0,0113$; avec CO (NH²)₂, HCl N/30 on trouve $C = 0,0104$. Il en résulte que le chlorhydrate d'urée est hydrolysé dans la proportion de 0,0104 pour 0,0113 soit 92 pour cent.

En 1902, Charles Edward Fawsitt (51) déclare que l'équivalent de neutralisation $\frac{\text{CO (NH}_2\text{)}_2 \times \text{HCl}}{\text{CO (NH}_2\text{)}_2, \text{HCl}}$ n'est sensiblement pas modifié par une variation de température.

En 1903, James Walker et John K. Wood (52) confrontent les deux méthodes à l'acétate de méthyle et au saccharose.

Pour cette dernière, ils utilisent la formule

$$C = \frac{1}{t} \left[\log (i - f) - \log (a - f) \right] = 1 - t \log \frac{i - f}{a - f} \\ = \frac{1}{t} \log \frac{i - f}{(i - f) - (i - a)} = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x} \text{ dans laquelle}$$

t représente le nombre de minutes écoulé depuis le mélange, A la différence entre les lectures polarimétriques initiale et finale, x la différence entre les lectures polarimétriques initiale et au temps t.

La concordance est bonne.

Influence de la température. Nulle de 25 à 40°.

CO (NH₂)₂, HCl N/2. Hydrolyse à 25° : 68,4 o/o et à 40° : 68 o/o.

CO (NH₂)₂, HCl N/4. Hydrolyse à 25° : 79,2 o/o et à 40° : 80,1 o/o.

CO (NH₂)₂, HCl N/5. Hydrolyse à 25° : 82 o/o.

CO (NH₂)₂, HCl N/10. Hydrolyse à 25° : 90,5 o/o et à 40° : 90,6 o/o.

Influence de la dilution. Soit 1 la quantité de chlorhydrate d'urée.

Soit x la quantité hydrolysée et par suite (1 - x) la quantité non dissociée.

Soit v le volume de solution renfermant 1 mol. gr. du sel.

On a
$$\frac{x^2}{(1 - x) v} = k$$

On en tire $x^2 = (1 - x) vk$; $x^2 = vk - vkx$; $x^2 + vkx - vk = 0$.

Résolvant cette équation du second degré, il vient

$$x = \frac{-vk \pm \sqrt{v^2k^2 + 4vk}}{2}$$

La valeur x' , positive, est à accepter; la valeur x'' , négative, est à rejeter: par suite $x = \frac{1}{2} \left[\sqrt{v^2k^2 + 4vk} - vk \right]$

Pour une solution normale, à 25°, $k = 0,781$.

On en déduit:

CO (NH₃)₂, HCl N/2: $v = 2$; x calculé: 0,684 — trouvé 0,684.

CO (NH₃)₂, HCl N/4: $v = 4$; x calculé: 0,797 — trouvé 0,792.

CO (NH₃)₂, HCl N/5: $v = 5$; x calculé: 0,826 — trouvé 0,820.

CO (NH₃)₂, HCl N/10: $v = 10$; x calculé: 0,897 — trouvé 0,905.

Influence de l'addition de NaCl. Il y a légère diminution de l'hydrolyse.

[CO (NH₃)₂, HCl] = 2 litres: solution N/2 par rapport au chlorhydrate d'urée et au chlore total. x trouvé à 25°: 0,684 et à 40°: 0,68.

[CO (NH₃)₂, HCl + NaCl] = 4 litres: solution N/4 par rapport au chlorhydrate d'urée et N/2 par rapport au chlore total. x trouvé à 25°: 0,791 (au lieu de 0,792) et à 40°: 0,794 (au lieu de 0,801).

[CO (NH₃)₂, HCl + 1,5 NaCl] = 5 litres: solution N/5 par rapport au chlorhydrate d'urée et N/2 par rapport au chlore total. Pas d'expérience.

[CO (NH₃)₂, HCl + 4 NaCl] = 10 litres: solution N/10 par rapport au chlorhydrate d'urée et N/2 par rapport au chlore total. x trouvé à 25°: 0,893 (au lieu de 0,905) et à 40°: 0,900 (au lieu de 0,906).

Constante de dissociation de l'urée. A 25°, elle a pour valeur $1,5 \times 10^{-14}$ autrement dit $0,0015 \times 10^{-11}$,

En 1903, John Kerfoot Wood (53) opérant à 40°2 obtient les résultats suivants :

CO (NH²)₂, HCl N/10 : k trouvé 0,001027.

Cl N/10 [90 0/0 HCl + 10 0/0 NaCl] : k trouvé 0,001022.

On en conclut : Hydrolyse = $\frac{0,001027}{0,001022} \times 90 = 90,4 \text{ 0/0}$.

Constante de dissociation de l'urée. A 40°2 elle a pour valeur $0,0037 \times 10^{-11}$.

d) *Conductibilité électrique moléculaire*. — En 1899, James Walker (49) trouve qu'à 25°, 1 molécule gramme de sel étant dissoute dans 50 litres d'eau, la conductibilité électrique moléculaire est 368,6.

TITRE II

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU SOUFRE

1° SULFHYDRATE D'URÉE. — En 1842, J. Pelouze (47) dit : « L'hydrogène sulfuré ne peut contracter aucune combinaison avec l'urée. »

2° SULFATE D'URÉE. — En 1820, Proust (11) faisant agir l'acide sulfurique sur l'urée, obtient du sulfate d'ammoniaque qu'il purifie à l'alcool. Les propriétés du produit obtenu diffèrent de celles du sulfate d'ammoniaque habituel. Quand on le distille, il se tuméfie, fond, et donne du carbonate d'ammoniaque, de l'ammoniaque libre et un gaz prussique d'une odeur bien décidée. Le résidu, semé de taches charbonneuses, est gris, acidule et encore plus fusible. Proust en conclut qu'il a dû obtenir un sulfate d'urée et d'ammoniaque.

En 1839, Cap et Henry (54) donnent les indications suivantes : « Le sulfate d'urée se prépare en mêlant 100 parties d'oxalate d'urée avec 125 parties de sulfate

de chaux soyeux et pur. On ajoute une petite quantité d'eau, on chauffe quelques instants, on ajoute 4 ou 5 volumes d'alcool à 36 degrés, on filtre, on fait évaporer et le résidu fournit le sulfate d'urée en cristaux grenus ou en aiguilles d'une saveur fraîche et piquante. On peut en séparer l'acide sulfurique par la baryte et lui reprendre l'urée par l'alcool absolu. »

Pas d'analyse, pas de formule du sel.

A priori, on pourrait escompter la double décomposition $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ COOH} - \text{COOH} + \text{SO}^4\text{Ca}, 2 \text{ H}^2\text{O} = 2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ SO}^4\text{H}^2 + (\text{COO})^2 \text{Ca}, \text{ H}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$. En réalité, il ne se produit pas de sulfate d'urée.

En 1889, James Walker (49) trouve qu'à 25°, 1 molécule gramme de sel étant dissoute dans 50 litres d'eau, la conductibilité électrique moléculaire est 279,3.

TITRE III

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'AZOTE

NITRATE D'URÉE. $\text{CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ NO}^3\text{H}$. — *Composition moléculaire* : C 12, H 5, N 42, O 64 : Total 123, ou Urée 60, Acide nitrique 63 : Total 123. *Composition centésimale* : C 9,756, H 4,065, N 34,146, O 52,033 : Total 100, ou Urée 48,780, Acide nitrique 51,220 : Total 100.

a) *Préparation et composition.* — En 1797, Cruick-sank (7) signale le premier la précipitation de l'urée par l'acide nitrique. Il dit : « La matière extractive animale de l'urine, traitée avec un poids double ou triple d'acide nitrique nitreux, donne la moitié de son poids d'écaillés plates, rhomboïdales et brillantes, semblables à l'acide du borax. »

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (8), ignorant les tra-

vaux de Cruicksank, découvrent, eux aussi, cette propriété caractéristique de la matière urinaire.

En 1799, ces chimistes (1) mentionnent encore le fait.

En 1799, ces auteurs (2) disent : « Lorsqu'on mêle la dissolution aqueuse d'urée un peu concentrée avec de l'acide nitrique, il se dépose à l'instant des lames cristallines, blanches, brillantes et nacrées. L'urine épaissie fortement présente absolument le même phénomène : il semble que la matière de l'urine forme avec l'acide une sorte de sel peu soluble et très cristallisable. »

Ils ajoutent : « C'est un phénomène assez extraordinaire que celui d'un précipité lamelleux, rayonné, blanc, brillant et comme satiné, devenant bientôt gris de lin, brun et même noir, assez abondant pour remplir complètement le vase et convertir tout le liquide urinaire en une masse solide et cristalline et cela en quelques secondes, presque au moment même où l'on verse de l'acide nitrique un peu fort sur de l'urine épaissie par l'évaporation en consistance de sirop ou sur une dissolution d'urée assez concentrée pour avoir cette consistance.

Ils concluent : « Ce dépôt cristallin est un composé d'urée et d'acide nitrique : on ne peut pas le prendre pour de l'urée pure séparée de sa dissolution par l'acide. »

En 1817, William Prout (10) fait digérer 20 grains de nitrate d'urée et 20 grains de carbonate de chaux : les 20 grains de nitrate d'urée dissolvent 8,7 grains de calcaire : par suite 100 grains (20×5) de nitrate d'urée auraient dissous $8,7 \times 5 = 43,5$ grains de calcaire.

D'autre part, 10 grains d'urée, traités par l'acide nitrique, fournissent environ 18,5 grains de nitrate d'urée — 18,5 de nitrate provenant de 10 d'urée, 100 de nitrate proviennent de 54,054 d'urée.

Prout conclut que le nitrate d'urée a pour compo-

tion centésimale : Urée 52,63, Anhydride nitrique 47,37 : Total 100, ce qui correspond à la formule $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2$, $\text{N}^2 \text{ O}^5$ [*Composition moléculaire* : Urée 120, Anhydride 108 : Total 228. — *Composition centésimale* : Urée 52,632, Anhydride 47,368 : Total 100].

On aurait $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2$, $\text{N}^2 \text{ O}^5 + \text{CaO, CO}^2 = 2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2 + \text{CaO, N}^2 \text{ O}^5 + \text{CO}^2$ [$228 + 100 = 120 + 164 + 44$ d'où $100 + 43,859 = 52,631 + 71,930 + 19,298$].

Proust considère l'acide nitrique comme un réactif assez délicat de l'urée.

Il soupçonne, sans chercher à le démontrer, qu'il existe plusieurs nitrates d'urée.

En 1820, Proust (11) dit : « Un acide de 30^0 convertit l'urée, au moment où il la touche, en feuillets orbiculaires cristallins, nacrés, parfaitement blancs, tandis qu'ils sont jaunes ou fauves avec une urée qui n'a pas été purifiée de résine.

En 1830, Wohler et Liebig (20) trouvent que le nitrate d'urée, brûlé par CuO fournit 1 volume d'anhydride carbonique pour 2 volumes d'azote, ce qui est inexact, car d'après la formule de Proust, on doit avoir $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2$, $\text{N}^2 \text{ O}^5 + \text{CuO} = 2 \text{ CO}^2 + 3 \text{ N}^2 + 4 \text{ H}^2\text{O} + \text{Cu}$.

En 1831, L. A. Le Canu (55) prépare :

1° Une solution contenant 10 gr. de nitrate d'urée parfaitement sec et privé de tout excès d'acide par 2 cristallisations successives dans l'eau distillée ;

2° Une solution de carbonate de soude obtenue en dissolvant 50 gr. de ce sel anhydre dans 400 gr. d'eau distillée. — 400 + 50, soit 450 gr. de cette liqueur renferment 50 gr. de sel.

Dans une première expérience, les 10 gr. de nitrate d'urée, acides au papier tournesol, deviennent légèrement alcalins par addition de 42 gr. de solution carbonatée : par suite 100 gr. de nitrate d'urée (10×10) deviendraient alcalins par addition de 42×10

= 420 gr. de liqueur carbonatée (renfermant 46,666 gr. de $\text{CO}^3 \text{Na}^3$).

Dans deux autres expériences, les 10 gr. de nitrate d'urée exigent 42,5 gr. de solution carbonatée : par suite 100 gr. de nitrate d'urée exigent $42,5 \times 10 = 425$ gr. de liqueur carbonatée (renfermant 47,22 gr. de $\text{CO}^3 \text{Na}^3$).

En moyenne, 100 de nitrate d'urée décomposent 46,8 gr. de $\text{CO}^3 \text{Na}^2$ lesquels, suivant l'auteur, neutralisent 46,50, d' $\text{N}^2 \text{O}^5$.

Le Canu conclut que le nitrate d'urée a pour composition centésimale : Urée 53,50, Anhydride 46,50 : Total 100.

On retombe sur la formule de Prout et on aurait $2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2, \text{N}^3 \text{O}^5 + \text{Na}^3 \text{O}, \text{CO}^2 = 2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2 + \text{Na}^2 \text{O}, \text{N}^2 \text{O}^5 + \text{CO}^2$ [228 + 106 = 120 + 170 + 44 d'où $100 + 46,491 = 52,632 + 74,651 + 19,298$].

En 1838, V. Regnault (56) expose les faits suivants :

1° Le nitrate d'urée ne perd pas d'eau à 100° ;

2° 0,9985 gr. de sel donnent 0,363 de CO^2 et 0,368 d'eau ; 100 donneraient 36,354 de CO^2 (dont 10,04 de carbone (en réalité 9,915) et 36,855 d'eau (dont 4,095 d'H) ;

3° 0,2 gr. donnent 56 cm^3 d'N à 9°5 et 762 mm. — 100 donneraient 28.000 cm^3 d'N dans les mêmes conditions (soit 34,03 gr. d'après l'auteur).

4° 0,2913 gr. donnent 82 cm^3 d'N à 8°5 et 745 mm. (N 0/0 : 34,29).

Regnault conclut que le nitrate d'urée, regardé jusqu'à présent comme anhydre, contient en réalité 1 molécule d'eau et doit s'écrire $2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2, \text{N}^2 \text{O}^5, \text{H}^2 \text{O}$ [*Composition moléculaire* : Urée 120, Anhydride 108, Eau 18 : Total 246. — *Composition centésimale* : Urée 48,780, Anhydride 43,903, Eau 7,317 : Total 100]. [D'après nos idées actuelles, il y a lieu de formuler $2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2, 2 \text{NO}^3 \text{H}$

soit, en dédoublant, $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NO^3H . — Trouvé C 10,04 H 4,09 N 34,03 34,29.]

En 1842, Pelouze (47) dit : « Chauffée légèrement avec de l'acide nitrique d = 1,2 à 1,4, l'allantoïne s'y dissout et la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer une quantité considérable de cristaux de nitrate d'urée. Aucun gaz ne se dégage dans cette circonstance. » — Mêmes réactions que pour la formation du chlorhydrate d'urée, en remplaçant HCl par NO^3H .

En 1842 C. G. Lehmann (57) prépare de l'urée pure, la dissout dans l'eau, la précipite par l'acide nitrique. Il recueille le nitrate d'urée sur un filtre, le lave plusieurs fois avec de l'eau glacée et le dessèche au bain-marie. Il dissout dans l'eau 3,187 gr. de sel sec et les met à digérer avec du carbonate de baryte, puis il filtre, évapore le filtrat à siccité et reprend par l'alcool à 93°. Il obtient 1,687 gr. d'urée et 3,616 gr. de nitrate de baryte ; 100 de sel sec auraient donné 52,933 d'urée et 113,460 de nitrate de baryte contenant 47,07 de N^2O^5 (en réalité 46.85).

Lehmann conclut que le nitrate d'urée a pour composition centésimale : Urée 52,93, Anhydride 47,07 : Total 100. On retombe ainsi sur la formule de Prout.

L'auteur effectue de nombreuses déterminations pour savoir si l'acide nitrique précipite en totalité l'urée de ses solutions.

En 1845, R. F. Marchand (58) veut trancher entre la formule de Prout, qui requiert 47, 368 pour cent d'anhydride nitrique, et la formule de Regnault qui en requiert 43, 903 pour cent : différence 3, 465 pour cent, ce qui est énorme.

Il traite une solution d'urée par l'acide nitrique, recueille le nitrate d'urée, le presse entre des papiers filtre nombreux et épais puis le sèche à 110-120°. 0,6035 gr. de substance, décomposés par le carbo-

nate de baryte, fournissent du nitrate de baryte qui, additionné d'acide sulfurique, donne 0,7885 gr. de sulfate de baryte ; 100 auraient fourni 130,654 de SO^4Ba renfermant 85,890 de BaO susceptibles de neutraliser 60,43 d' N^2O^5 . Marchand en conclut pour le nitrate d'urée la formule $2\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2\text{N}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$ [*Composition moléculaire* : Urée 120 ; Anhydride 216 ; Eau 18 : Total 354. *Composition centésimale* : Urée 33,898, Anhydride 61,017, Eau 5,085 : Total 100]. Ce composé est le corps de Regnault plus 1 molécule d'anhydride nitrique, qui ne figure pas là par adhérence attendu que deux autres expériences ont accusé 61, 2 et 60, 92 pour cent d'anhydride.

Marchand chauffe ce nitrate d'urée à 140° — 0,77 gr. du produit chauffé, décomposés par le carbonate de baryte, fournissent du nitrate de baryte qui, additionné d'acide sulfurique, donne 1,09 gr. de sulfate de baryte ; 100 auraient fourni 141,558 de SO^4Ba renfermant 93,05 de BaO susceptibles de neutraliser 65,474 d' N^2O^5 . Le produit étant vraisemblablement anhydre, l'auteur en conclut que le nitrate d'urée séché à 140° a pour formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{N}^2\text{O}^5$ [*Composition moléculaire* : Urée 60, Anhydride 108 : Total 168. — *Composition centésimale* : Urée 35,714, Anhydride 64,286 : Total 100].

Marchand examine ensuite les cristaux d'un nitrate d'urée déposé à froid d'une solution acide, puis soumis à une recristallisation — 0,275 gr. de ce composé donnent 0,366 de sulfate de baryte ; 100 auraient fourni 133,09 de SO^4Ba renfermant 87,49 de BaO susceptibles de neutraliser 61,557 d' N^2O^5 . On retombe ainsi sur la première formule.

Marchand dissout alors le nitrate dans l'eau et lui ajoute de l'urée. Le composé cristallisé obtenu, séché à 110° , perd environ 0,5 pour cent de poids ; 0,934 du produit sec donnent 1,165 de sulfate de baryte ; 100 auraient fourni 124,732 de SO^4Ba renfermant 81,997

de BaO susceptibles de neutraliser 57,691 de N^2O^5 . L'auteur en conclut la formule $4 CO (NH^2)^2, 3 N^2O^5, H^2O$ [*Composition moléculaire* : Urée 240, Anhydride 324, Eau 18 : Total 582. — *Composition centésimale* : Urée 41,237, Anhydride 55,670, Eau 3,093 : Total 100].

Marchand ajoute enfin un peu d'urée à l'eau mère d'où le sel précédent vient de se déposer : il soumet la liqueur à la cristallisation et obtient un composé qui ne perd pas de poids à 110° . 0,6685 de ce corps, maintenu à 110° , donnent 0,635 de sulfate de baryte ; 100 auraient fourni 94,988 de $SO^4 Ba$, renfermant 62,44 de BaO susceptibles de neutraliser 43,934 de N^2O^5 . — L'auteur n'indique pas de formule : on peut proposer $7 CO (NH^2)^2, 3 N^2O^5$ [*Composition moléculaire* : Urée 420, Anhydride 324 : Total 744. — *Composition centésimale* : Urée 56,452, Anhydride 43,548 : Total 100] ou $16 CO(NH^2)^2, 7 N^2O^5$ [*Composition moléculaire* : Urée 960, Anhydride 756 : Total 1716. — *Composition centésimale* : Urée 55,944, Anhydride 44,056 : Total 100].

Le travail de Marchand provoque une vive stupéfaction dans le monde chimique et les savants de l'époque recherchent fiévreusement ce qu'il y a de fondé dans les allégations de l'auteur.

En 1845, Heintz (59) déclare à Marchand qu'il n'a pu reproduire les composés qu'il signale.

En 1845, Erdmann (59) reprend les expériences de Marchand, sur le conseil de ce dernier, et échoue.

En 1845, Werther (59) obtient les résultats suivants :
 1° 1,327 de nitrate d'urée (obtenu par précipitation de l'urée à l'aide de l'acide nitrique), chauffés à 125° , perdent 0,055 gr. 100 auraient perdu 4,144 gr. Le reste, soit $1,327 - 0,055 = 1,272$ gr. donne 1,113 de sulfate de baryte. 100 auraient fourni 87,5 de $SO^4 Ba$

renfermant 57, 52 de BaO susceptibles de neutraliser 40,471 de $N^2 O^5$.

2° 0,956 gr. de la même préparation, mais recristallisée au sein de l'acide nitrique, chauffés à 125° , perdent 0,007 gr. 100 auraient perdu 0,732 gr. Le reste, soit $0,956 - 0,007 = 0,949$ gr. donne 0,853 de sulfate de baryte. 100 auraient fourni 89,884 de $SO^4 Ba$ renfermant 59,08 de BaO susceptibles de neutraliser 41,57 de $N^2 O^5$.

3° 0,675 gr. de la même préparation, mais recristallisée au sein d'une solution d'urée, chauffés à 125° , perdent 0,003 gr. 100 auraient perdu 0,444 gr. Le reste, soit $0,675 - 0,003 = 0,672$ gr. donne 0,581 de sulfate de baryte, 100 auraient fourni 86,458 de $SO^4 Ba$ renfermant 56,836 de Ba O susceptibles de neutraliser 40 de $N^2 O^5$.

Ces résultats confirment la formule de Regnault.

D'autre part, 0,576 gr. du sel primitif, mais recristallisé au sein de l'eau, sont additionnés de 6 fois leur poids de carbonate de baryte et chauffés à 165° , dans une retorte, tant qu'il se manifeste un dégagement gazeux. Le résidu que renferme la cornue donne 0,385 de sulfate de baryte. 100 auraient fourni 66,84 de $SO^4 Ba$ renfermant 43,94 de BaO susceptibles de neutraliser 30,915 de $N^2 O^5$. Ceci s'accorde avec la formule $4 CO(NH^2)^2, N^2 O^5$ [*Composition moléculaire* : Urée 240, Anhydride 108 ; Total 348. *Composition centésimale* : Urée 68,966, Anhydride 31,034 ; Total 100.]

A 145° le nitrate d'urée se décompose déjà : si on analyse un sel desséché à cette température, les résultats sont viciés.

En 1845, H Fehling (60) analyse le nitrate d'urée obtenu par action de l'acide nitrique : 1° sur l'urine ; 2° sur l'urée provenant de l'urine ; 3° sur l'urée provenant de CONK.

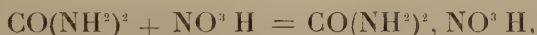
Dans tous les cas, le sel répond à la formule de Regnault.

En 1845, R.-F. Marchand (59), devant les protestations qui s'élèvent de toute part, reprend ses propres expériences, et fait amende honorable.

Il prépare le nitrate d'urée dans les conditions les plus variées, à chaud ou à froid, en solution concentrée ou étendue, en présence d'un excès d'acide nitrique ou d'urée.

Le produit obtenu a toujours la formule de Regnault (sauf dans un cas où il s'est trouvé avoir la formule de Prout).

En 1851, S. Cloez et Cannizzaro (61) disent : « L'acide nitrique, ajouté en petite quantité à une dissolution éthérée de cyanamide, produit de l'azotate d'urée. »



En 1854, V. Dessaignes (44) trouve qu'en ajoutant à 2 mol. d'urée, 1 mol. d'acide nitrique et abandonnant la solution sous une cloche avec de la chaux, on n'obtient pas le composé $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H}$. L'urée et le nitrate $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H}$ cristallisent séparément.

En 1900, Francis Gano Benedict (25) analyse le nitrate d'urée. 0,2537 de sel donnent 0,0913 de CO^2 et 0,0985 d'eau. 100 donneraient 37,169 de CO^2 (dont 10,137 de C) et 38,825 d' H^2O (dont 4,314 d'H). Il y a accord avec la formule classique.

b) *Cristallisation*. — En 1855, Marignac (62) déclare que le nitrate d'urée cristallise dans le système rhombique.

c) *Point de fusion*. — En 1898, Johannes Thiele et Emil Uhlfelder (63) déclarent que le point de fusion du nitrate d'urée est 163° . Cette constante physique n'avait jamais été déterminée.

d) *Action de la chaleur.* — En 1797, Cruicksank (7) dit, en parlant du nitrate d'urée. « Par une chaleur douce, ces écailles s'évaporent en fumée blanche; par une chaleur forte, elles brûlent avec une flamme rouge et une sorte de détonation semblable à celle du nitrate d'ammoniaque. »

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) disent en parlant du nitrate d'urée : « Pour déterminer ce qu'est ce précipité, nous l'avons chauffé avec précaution : il s'est ramolli et fondu comme une huile : il a présenté une effervescence assez vive et il s'est trouvé en partie converti en nitrate d'ammoniaque. »

En 1820, Proust (11) parlant du sel qui nous occupe, dit : « En le distillant, il donne des gaz qui ne rougissent point dans l'atmosphère et qui sont inflammables : je ne les connais point. A la fin de la distillation, il paraît de l'ammoniaque, mais aucune trace de résidu charbonneux dans le fond de la retorte. » Il ajoute « Il n'y a pas de nitrate dans cette singulière combinaison, ce qui pourrait alors l'exposer à quelques détonations dans la retorte. »

En 1842, Pelouze (47) constate que l'action de la chaleur sur le nitrate d'urée a lieu en deux phases.

Première phase : Vers 140° , le sel se décompose : il se dégage 2 volumes de gaz carbonique pour 1 volume de protoxyde d'azote : le résidu se compose d'urée libre et de nitrate d'ammoniaque ; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NO}^3\text{H} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{NO}^3\text{H}$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 = \text{CONNH}^4$; $\text{CONNH}^4 + \text{NO}^3\text{H} = \text{CONH} + \text{NO}^3\text{NH}^4$; $\text{NO}^3\text{NH}^4 = \text{N}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{NH}^3$; $\text{NO}^3\text{H} + \text{NH}^3 = \text{NO}^3\text{NH}^4$ d'où finalement : $4[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] = 2\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 3\text{NO}^3\text{NH}^4 + 2\text{CO}^2 + \text{N}^2\text{O}$. Le résidu est déliquescant et soluble dans l'eau. La solution laisse cristalliser successivement le nitrate d'ammoniaque, puis l'urée. Traitée par l'acide nitrique,

elle donne un abondant précipité cristallin de nitrate d'urée.

Seconde phase : $\text{NO}^3\text{NH}^4 = \text{N}^2\text{O} + 2 \text{H}^2\text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{NH}^3$. En fin de compte $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NO}^3\text{H} = \text{CO}^2 + \text{NH}^3 + \text{N}^2\text{O} + \text{H}^2\text{O}$.

Nota 1 : L'urée, en présence du nitrate d'ammoniaque, ne donne pas d'acide cyanurique. Ce dernier, quand il est seul, ne se convertit en acide cyanique qu'à haute température : il se détruit au contraire avec facilité quand on le mêle avec du nitrate d'ammoniaque.

Nota 2 : Pendant la décomposition du nitrate d'urée, il se forme un nouvel acide que l'auteur formule $\text{CH}^3\text{N}^2\text{O}^2$.

Cet acide cristallise en petites lamelles brillantes blanches ou blanc grisâtre, d'une saveur peu prononcée, rougissant nettement le papier tournesol, peu solubles dans l'eau froide. La potasse en dégage de l'ammoniaque mais seulement à chaud et avec une grande lenteur. Il donne un précipité blanc abondant avec l'acétate tribasique de plomb ou le nitrate d'argent ammoniacal. Soumis à la distillation sèche, il donne des produits acides et disparaît sans laisser aucun résidu.

En 1843, J. Reiset et E. Millon (64) présentent les remarques suivantes :

Le nitrate d'ammoniaque, chauffé dans un tube, en l'absence de toute autre substance se décompose à $+230^\circ$ en donnant un gaz qui rallume : le protoxyde d'azote. $\text{NO}^3\text{NH}^4 = \text{N}^2\text{O} + 2 \text{H}^2\text{O}$.

Par contre, le nitrate d'ammoniaque, chauffé dans un tube, en présence de mousse de platine, se décompose à $+160^\circ$ (soit 70° plus bas) en donnant un gaz qui éteint : l'azote. $5 \text{NO}^3\text{NH}^4 = 4 \text{N}^5 + \text{N}^2\text{O}^2 + 10 \text{H}^2\text{O}$.

Le nitrate d'urée, soumis à la même épreuve, présente à $+130^\circ$ un phénomène qu'il est important de distinguer des influences de contact ainsi établies.

Chauffé seul à 130° , il donne à peine quelques bulles

de gaz : néanmoins la décomposition deviendrait complète par l'action prolongée de la chaleur. Chauffé, en présence de mousse de platine, à 130°, il fournit tous les gaz qu'il peut donner à cette température. Dans cette première période, l'action du platine se borne à une influence accélératrice.

Mais si l'on pousse plus loin l'action de la chaleur sur le nitrate d'urée qui a subi cette décomposition, on trouve à des températures plus élevées (170 à 230°) qu'il se forme, en présence du platine, des produits différents de ceux que fournit le nitrate d'urée seul. Dans cette dernière période, la force de contact reprend toute son influence spéciale.

En 1845, Werther (59) constate que le nitrate d'urée s'altère déjà à 145°.

En 1845, Fehling (60) observe que lorsqu'on dessèche le nitrate d'urée à 100° pendant quelques heures, il ne perd environ que 1 ou 2 pour cent d'eau. Si on le maintient longtemps à cette température, la perte augmente peu à peu jusqu'à 12 pour cent : le sel est alors fondu et dégage des bulles de gaz.

Cette décomposition est encore plus rapide à 120°.

Le gaz se compose d'abord d'anhydride carbonique avec un demi ou un tiers de volume d'azote : plus tard, c'est de l'anhydride carbonique pur ; on n'observe aucun dégagement d'oxyde d'azote.

On pourrait admettre que l'on a d'abord :

$2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] = 2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{N}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$
 $[246 = 228 (\text{dont } 108 \text{ d' } \text{N}^2\text{O}^5) + 18 \text{ d'où } 100 = 92,683$
 (dont 43,903 d' N^2O^3) + 7,317]. — En réalité il n'en est rien, car lorsque le nitrate d'urée a perdu 7,317 pour cent de son poids, le résidu n'accuse que 37 à 40 pour cent d' N^2O^5 .

En 1847, G. Wiedemann (65) chauffe le nitrate d'urée à 152° : il se dégage beaucoup de gaz carbonique et

d'azote et il se sublime du carbonate d'ammoniaque. La température s'élève d'elle-même à 200°. Le résidu contient beaucoup de nitrate d'ammoniaque et une petite quantité (1/20 du sel) de l'acide que Pelouze formulait $\text{CH}^3\text{N}^2\text{O}^2$ et que l'on doit envisager comme de l'acide cyanurique. On reprend par l'eau, on précipite l'acide cyanurique par l'oxyde de plomb et l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré : la liqueur abandonne alors par évaporation de petits cristaux blancs d'un composé nouveau que l'auteur dénomme Biuret car il résulte de la copulation de 2 molécules d'urée (avec élimination de 1 molécule d'ammoniaque).

En 1869, G. Bouchardat (66) vérifie les travaux de Pelouze. L'action, qui commence très sensiblement au-dessous de 100°, est très active et très régulière de 110 à 130°. Au-dessous de 140°, il se dégage exactement 2 volumes de gaz carbonique pour 1 volume d'azote.

e) *Combustion*. — En 1820, Proust (11) dit en parlant du nitrate d'urée : « Jeté sur un charbon ardent, ce sel y brûle avec une scintillation nitreuse, mais il ne laisse point à la fin d'encrouement charbonneux. »

En 1830, Wohler et Liebig (20) admettent à tort que par combustion avec CuO , on obtient 1 volume de gaz carbonique pour 2 volumes d'azote. Il se produit en réalité 4 volumes de gaz carbonique pour 6 volumes d'azote ; $2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H}] + \text{O} = 2\text{CO}^2 + 3 \text{N}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}$.

f) *Solubilité*. — En 1820, Proust (11) dit : « L'alcool dissout ce sel aussi abondamment que l'eau. Par une évaporation lente ou accélérée, on n'en obtient guère que des masses neigeuses ou ramifiées, toujours disposées à grimper très haut dans les évaporatoires. »

g) *Chaleur de formation*. — En 1820, Proust (11) dit « L'union de l'acide ou sa consolidation avec l'urée, occasionne un dégagement de chaleur très sensible,

circonstance qui annonce bien, qu'il y a là plus que simple mélange. »

En 1893, Camille Matignon (67) dit : « J'ai déterminé la chaleur de neutralisation de l'urée dissoute par l'acide nitrique dissous : cette quantité très faible montre que le nitrate est presque complètement dissocié par l'eau ; quand on arrive à une concentration correspondant à 1/24 de molécule par litre, le phénomène thermique est rigoureusement nul.

Concentration finale : 1/2 mol. = 1 litre : + 0,37 cal.

Concentration finale : 1/4 mol. = 1 litre : + 0,23 cal.

Concentration finale : 1/8 mol. = 1 litre : + 0,13 cal.

Concentration finale : 1/24 mol. = 1 litre : + 0,00 cal.

D'autre part, en dissolvant dans l'eau le nitrate d'urée de façon à réaliser le même état final que dans la troisième expérience (1/8 mol. = 1 litre), j'ai obtenu une absorption de chaleur de 10,7 cal.

Suivant Berthelot (68) $\text{CO (NH}_2\text{)}_2 \text{ sol} + \text{eau} = \text{CO (NH}_2\text{)}_2 \text{ dis.} - 3,6 \text{ cal.}$

D'autre part : $\text{NO}^3\text{H sol} + \text{eau} = \text{NO}^3\text{H dis} + 6,6 \text{ cal.}$

Il en résulte $\text{CO (NH}_2\text{)}_2 \text{ sol} + \text{NO}^3\text{H sol} = \text{CO (NH}_2\text{)}_2, \text{NO}^3\text{H sol} + 13,8 \text{ cal.}$

Ce nombre est encore bien inférieur à ceux qui correspondent aux bases les plus faibles de la chimie minérale : ainsi, avec l'oxyde d'argent, on a $1/2 \text{ Ag}_2\text{O} + \text{NO}^3\text{H sol} = \text{NO}^3\text{Ag} + 1/2 \text{ H}_2\text{O sol} + 18 \text{ c.}$

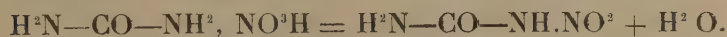
L'aniline est une base beaucoup plus forte : sa solution, saturée par l'acide nitrique dissous, donnerait + 7,4 cal, tandis que l'urée ne fournit que + 0,2 cal.

h) *Action de l'eau.* — En 1820, Proust (11) dit en parlant du nitrate d'urée : « Si l'on en fait chauffer une dissolution, encore que ce soit par une chaleur extrêmement modérée, notre sel commence à changer de nature : alors il y en a une partie qui cristallise en nitrate d'ammoniaque au milieu de l'urée, ce qui

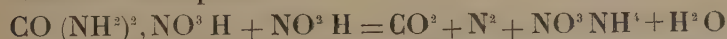
provient toujours de l'extrême disposition de cette dernière à se convertir en carbonate d'ammoniaque ».

En 1872, Boymond (66) dit : « Si l'on évapore au bain-marie une solution d'azotate d'urée, elle commence d'abord par se concentrer, puis ensuite, quand le degré de concentration est suffisant, on voit se dégager une quantité considérable de bulles gazeuses et si, après un certain temps, on laisse refroidir, la cristallisation prend un aspect tout différent de celle de l'azotate d'urée : si l'action n'est pas complète, on voit de grandes aiguilles qui traversent le vase et qui sont recouvertes en partie par de petits cristaux d'azotate d'urée ; si l'action est complète, ce dernier sel a disparu et on ne retrouve plus que de l'urée libre et de l'azotate d'ammoniaque cristallisés ou dans les eaux mères. On peut même utiliser cette propriété pour avoir facilement de l'urée exempte de matières salines laissant un résidu : il suffit alors de reprendre la masse ainsi obtenue par l'alcool étheré qui laisse l'azotate d'ammoniaque non dissous ; dans cette réaction, la moitié de l'urée disparaît. » On peut traduire les faits par l'équation suivante $2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H}] = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{NO}^3 \text{NH}^4 + \text{CO}^2 + \text{N}^2 \text{O} + \text{H}^2 \text{O}$.

i) *Action de l'acide sulfurique.*— En 1894, A. Lachman et J. Thiele (70) dissolvent 200 gr. de nitrate d'urée dans 700 cm³ d'acide sulfurique pur, maintenu à 0° : il se forme de la nitro-urée



j) *Action de l'acide nitrique nitreux.*— En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) font agir sur l'urée l'acide nitrique nitreux. Ils observent une vive effervescence avec dégagement de gaz carbonique et azote. On peut admettre qu'il s'est d'abord produit du nitrate d'urée, lequel s'est ensuite décomposé



En 1843, Millon (71) étudie l'action de l'acide nitrique

nitreux sur l'alcool. Par étherification, il se forme du nitrate et du nitrite d'éthyle. $\text{NO}^3\text{H} + \text{CH}^3-\text{CH}^2\text{OH} = \text{NO}^3\text{CH}^2\text{CH}^3 + \text{H.OH}$; $\text{NO}^3\text{H} + \text{CH}^3-\text{CH}^2\text{OH} = \text{NO}^2\text{CH}^2\text{CH}^3 + \text{H.OH}$.

Si l'on veut obtenir du nitrate d'éthyle pur, il faut détruire l'acide nitreux par addition de nitrate d'urée.

En 1906, Oswald Silberrad et Bertram J. Smart (72) déclarent que l'urée] est inerte avec l'acide nitreux, en présence d'acide nitrique concentré, bien qu'elle réagisse rapidement en solution diluée.

Exemple : acide nitrique $d = 1,42$. On ajoute de l'urée. Pourcentage d'acide nitreux : après 0 heure, 0,075, après 5 heures, 0.

Exemple : acide nitrique $d = 1,50$. On ajoute de l'urée. Pourcentage d'acide nitreux : après 0 heure, 0,915, après 5 heures, 0,47, après 24 heures, 0,52.

k) *Action de l'acide nitrique*.—En 1883, A.-P.-N. Franchimont (73) déclare que l'acide nitrique pur réagit sur le nitrate d'urée à la température ordinaire : il se dégage volumes égaux d'anhydride carbonique et de protoxyde d'azote et il se forme du nitrate d'ammoniaque. Nous pouvons écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^3\text{H} = \text{CO}^2 + \text{N}^2\text{O} + \text{NO}^3\text{NH}^4 + \text{H}^2\text{O}$.

En 1883, l'auteur (74) vérifie ses propres affirmations. 0,2148 gr. de nitrate d'urée, traités par l'acide nitrique, fournissent en 24 heures 77,3 cm³ de gaz à 0,760, dont 38,7 absorbables par KOH caustique humectée (CO²) et 38,6 restant comme résidu (N²O, reconnu à ses propriétés). 123 gr. (1 mol.) de nitrate d'urée fourniraient 44.263 cm³ de gaz dont 22.160 cm³ de CO² et 22.103 cm³ d'N²O. Il ne s'est donc pas dégagé tout à fait 1 mol. (22.320 cm³) de chaque gaz.

En 1906, Oswald Silberrad et Bertram J. Smart (72) obtiennent des résultats plus complexes.

En traitant le nitrate d'urée :

1° Par un acide nitrique $d = 1,42$, on recueille :
 CO^2 44, 8, N 55, N^2O Néant, NO 0,2, O Néant ;

2° Par un acide nitrique $d = 1,50$, on recueille :
 CO^2 39,6, N 38, 9, N^2O 19,8, NO Néant, O Néant ;

3° Par un mélange (NO^3H 37,2, SO^4H^2 60,6, H^2O 2,2, on recueille : CO^2 34,7, N 37,4, N^2O 26,4, NO Néant) O Néant.

Il se produit en outre des sels ammoniacaux.

En conséquence, les auteurs admettent :

Action primaire $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O}$
 $= \text{CO}^2 + 2 \text{NO}^3\text{NH}^4$;

Action secondaire $\text{NO}^3\text{NH}^4 = \text{N}^2\text{O} + 2 \text{H}^2\text{O}$.

l) *Action de l'alcool*. — En 1869, Hans Bunte (75) chauffe à $120-130^\circ$, en tube scellé, pendant quelques heures, 8 gr. de nitrate d'urée avec un excès d'alcool. Après refroidissement, on ouvre le tube, on dissout dans l'eau son contenu qui est presque entièrement solidifié et on agite la solution avec de l'éther. Ce dissolvant s'empare de l'uréthane formée $\text{H}^2\text{N}-\text{CO}-\text{NO}^3\text{H} + \text{CH}^3-\text{CH}^2\text{OH}$
 $= \text{H}^2\text{N}-\text{CO}-\text{OCH}^2\text{CH}^3 + \text{NO}^3\text{NH}^4$.

m) *Action de l'acide oxalique*. — Lorsqu'on mélange une solution concentrée de nitrate d'urée avec de l'acide oxalique, il se forme de l'oxalate d'urée, corps moins soluble que l'azotate.

n) *Action de l'aniline*. — En 1869, Schwartz (76) traitant le nitrate d'urée par l'aniline (phénylamine) obtient la carbanilide (diphénylurée). On a : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{NH}^2 = \text{CO}(\text{NHC}^6\text{H}^5)^2 + \text{NO}^3\text{NH}^4 + \text{NH}^3$.

o) *Action de la potasse*. — En 1820, Proust (11) dit : « Le sel uronitrique se dissout dans la potasse sans qu'il s'en élève la plus légère vapeur ammoniacale. » On a en effet $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{KOH} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{NO}^3\text{K} + \text{H.OH}$.

p) *Action des carbonates alcalins et alcalino-terreux*.

— Nous avons vu qu'on avait $2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H}] + \text{CO}^3 \text{M}^2 = 2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{NO}^3 \text{M} + \text{H}^2 \text{O} + \text{CO}^2$.

q) ²*Action des oxydes.* — En 1869, G. Bouchardat (66) dit : « La première action des oxydes sur le nitrate d'urée est de s'emparer de l'acide nitrique, puis ensuite d'agir sur l'urée libre, soit pour l'hydrolyser, soit pour certains d'entre eux se combiner à l'urée.

Les carbonates agissent de la même façon que les oxydes.

r) *Action du zinc et de l'acide chlorhydrique.* — En 1869, G. Bouchardat (66) introduit dans une fiole, contenant du nitrate d'urée, du zinc et de l'acide chlorhydrique. La température s'élève notablement : tout le sel se détruit : il se dégage volumes égaux d'anhydride carbonique et d'azote, sans aucune trace de CO , et la liqueur renferme de l'ammoniaque, précipitable par le chlorure de platine ou dégageable par les alcalis. — Bouchardat formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H} + \text{H}^2 = \text{CO}^2 + \text{N}^2 + \text{NH}^3 + 2 \text{H}^2 \text{O}$. — On a vraisemblablement $\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}^2 + \text{H}^2$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H} + \text{H}^2 = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H} + \text{H}^2 \text{O}$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^2 \text{H} = \text{CO}^2 + \text{N}^2 + \text{NH}^3 + \text{H}^2 \text{O}$; $\text{NH}^3 + \text{HCl} = \text{NH}^4 \text{Cl}$, d'où finalement $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3 \text{H} + \text{Zn} + 3 \text{HCl} = \text{CO}^2 + \text{N}^2 + \text{NH}^4 \text{Cl} + \text{ZnCl}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

s) *Action du zinc et de l'eau.* — En 1869, G. Bouchardat (66) mettant le nitrate d'urée au contact du zinc et de l'eau, sans ajouter d'acide, observe de même un dégagement de gaz formé de volumes égaux d'anhydride carbonique et d'azote ; il y a en même temps élévation notable de la température. On a probablement $\text{Zn} + 2 \text{H}^2 \text{O} = \text{Zn} (\text{OH})^2 + \text{H}^2$: la suite comme précédemment.

En 1872, Marc Boymond (69) obtient les mêmes résultats. Il se produit volumes égaux de gaz carbonique et d'azote : la liqueur renferme de l'ammoniaque.

TITRE IV

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU PHOSPHORE

10 PHOSPHATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{PO}^4 \text{H}^3$. — *Composition moléculaire* : C 12, H 7, N 28, P 31, O 80 : Total 158, ou Urée 60, Acide phosphorique 98 : Total 158. — *Composition centésimale* : C 7,595, H 4,430, N 17,722, P 19,620, O 50,633 : Total 100, ou Urée 37,975, Acide phosphorique 62,025 : Total 100.

En 1866, Lehmann (77) observe que l'urine des cochons nourris avec du son pur contient du phosphate acide de chaux, du phosphate de magnésie et de l'acide phosphorique. Il lui semble illogique que ce dernier s'y trouve à l'état de liberté et ceci lui suggère l'idée de préparer le phosphate d'urée.

En combinant l'acide phosphorique à l'urée, il obtient un sel auquel il attribue la formule $\text{P}^2 \text{O}^5$, 2 $\text{H}^2 \text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2 \text{O}$: c'est de l'acide phosphorique $\text{P}^2 \text{O}^5$, 3 $\text{H}^2 \text{O}$ dans lequel 1 molécule d'eau de constitution s'élimine sous forme d'eau de cristallisation pour être remplacée par une molécule d'urée.

Le sel constitue de gros cristaux, jolis, brillants.

En 1867, Kobell (77) examine les cristaux de Lehmann et détermine leurs constantes cristallographiques. Les cristaux appartiennent au système rhombique. On a : Axe : Macrodiagonale : Brachydiagonale = 0,4346 : 1 : 0,4928.

En 1869, M. Schmeltzer et K. Birnbaum (78) réfutent *a priori* la formule de Lehmann.

Ils dissolvent l'urée dans une solution concentrée d'acide phosphorique ordinaire, puis évaporent dans le vide sulfurique sans chauffer. Ils obtiennent ainsi une solution sirupeuse sursaturée qui peut rester plusieurs semaines sans cristalliser. Parfois cette solution se

prend par l'agitation en une masse solide, mais si l'on y projette un cristal de phosphate d'urée, la cristallisation commence brusquement, la masse s'échauffe fortement, il se dégage beaucoup d'anhydride carbonique et, en peu de temps, toute la liqueur se prend en une bouillie de cristaux. On fait recristalliser au sein de l'eau. On obtient ainsi deux sortes de cristaux : des cristaux rhombiques du phosphate d'urée de Lehmann et des cristaux de phosphate acide d'ammonium.

Le phosphate d'urée a pour formule $2 \text{ CO } (\text{NH}^1)^2$, P^2O^6 , $3 \text{ H}^2\text{O}$ ou $2 \text{ CO } (\text{NH}^2)^2$, $2 \text{ PO}^4\text{H}^3$, soit, en dédoublant $\text{CO } (\text{NH}^2)^2$, PO^4H^3 [Trouvé N 18,6, 18,3 P^2O^6 44,931, 44,928 (soit P 19,617 19,616)].

On a $\text{CO } (\text{NH}^2)^2 + \text{PO}^4\text{H}^3 = \text{CO } (\text{NH}^2)^2$, PO^4H^3 . La cristallisation commençant brusquement, la température s'élève : $\text{CO } (\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2 \text{ NH}^3$; $\text{PO}^4\text{H}^3 + \text{NH}^3 = \text{PO}^4\text{H}^2\text{NH}^4$ d'où finalement la réaction secondaire $\text{CO } (\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2\text{O} + 2 \text{ PO}^4\text{H}^3 = \text{CO}^2 + 2 \text{ PO}^4\text{H}^2\text{NH}^4$.

Le phosphate d'urée est stable à l'air sec. Il ne perd pas de poids dans le vide sulfurique. Chauffé à 100° ou au dessus, il se décompose quantitativement suivant l'équation $\text{CO } (\text{NH}^2)^2$, $\text{PO}^4\text{H}^3 = \text{CO}^2 + 2 \text{ NH}^3 + \text{PO}^3\text{H}$ [158 = 44 + 34 + 80 d'où 100 = 27, 848 + 21, 519 + 50, 633 — Trouvé : Résidu 50,59].

Le phosphate d'urée est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, difficilement soluble dans l'éther qui toutefois ne le précipite pas de ses solutions.

En dissolvant dans l'eau 2 molécules de phosphate d'urée et 1 molécule de carbonate de potasse, on obtient une solution encore acide, qui, évaporée sur acide sulfurique, abandonne des cristaux quadratiques de $\text{PO}^4\text{H}^2\text{K}$ [Comp. moléculaire : P 31, H 2, K 39, O 64 : Total 136. — Comp. centésimale : P 22, 794, H 1, 471, K 28, 676, O 47, 059 : Total 100, — Trouvé : P^2O^6 , 52,8, soit P 23, 053].

Réaction analogue avec le carbonate de soude.

Le sulfate de magnésie ne précipite le phosphate d'urée qu'après addition d'ammoniaque $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{PO}^4\text{H}^3 + \text{SO}^4\text{Mg}, 7\text{H}^2\text{O} + 3\text{NH}^3 = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{PO}^4\text{Mg}(\text{NH}^4), 6\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + \text{H}^2\text{O}$.

Le nitrate d'argent ne donne un précipité jaune avec le phosphate d'urée qu'après addition d'ammoniaque. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{PO}^4\text{H}^3 + 3\text{NO}^3\text{Ag} + 3\text{NH}^3 = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{PO}^4\text{Ag}^3 + 3\text{NO}^3\text{NH}^4$.

2° PHOSPHATE D'URÉE : $3\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2\text{PO}^4\text{H}^3$. — *Composition moléculaire* : C 36, H 18, N 84, P 62, O 176 : Total 376, ou Urée 180, Acide phosphorique 196 : Total 376. — *Composition centésimale* : C 9,575, H 4,787, N 22,340, P 16,489, O 46,809 : Total 100, ou Urée 47,872, Acide phosphorique 52,128 : Total 100.

En 1869, M. Schmeltzer et K. Birnbaum (78) évaporant, sans chauffer, un mélange d'acide phosphorique et d'un excès d'urée, obtiennent, dans quelques cas, des cristaux du composé $3\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{P}^2\text{O}^5, 3\text{H}^2\text{O}$ ou $3\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2\text{PO}^4\text{H}^3$ [Trouvé : P^2O^5 39, soit P 17,028].

A l'état solide, et en solution, ce sel est très instable et se transforme en le phosphate précédent et en urée. $3\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2\text{PO}^4\text{H}^3 = 2[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{PO}^4\text{H}^3] + \text{CO}(\text{NH}^2)^2$.

Sa solution aqueuse, chauffée, laisse déposer de l'acide cyanurique : la liqueur renferme de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque. $3\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2\text{PO}^4\text{H}^3 = (\text{CO}\text{NH})^3 + \text{PO}^4\text{H}(\text{NH}^4)^2 + \text{PO}^4\text{H}^3\text{NH}^4$.

Nota. — En 1858, Weltzien (114), chauffant l'urée avec l'anhydride phosphorique, obtient de l'acide cyanurique [Voir Titre V. Sel 53].

L'acide phosphorique se comporte donc par voie humide, comme l'anhydride phosphorique par voiesèche.

TITRE V

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CARBONE

Nous étudierons successivement les combinaisons de l'urée :

1° Avec les composés ternaires :

a) Renfermant C, H, O (phénols mono et polyatomiques, acides mono et polyatomiques, acides-alcools, acides-phénols, acides-cétones, dérivés complexes) ;

b) Renfermant C, H, N ;

2° Avec les composés quaternaires :

a) Renfermant C, H, O, Cl ;

b) Renfermant C, H, O, Br ;

c) Renfermant C, H, O, S ;

d) Renfermant C, H, O, N (nitro-phénols, amino-acides et leurs éthers, dérivés complexes, etc.) ;

3° Avec un composé quinaire renfermant C, H, O, Cl, S.

1° PHÉNATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$. — *Composition moléculaire* : C 156, H 16, N 28, O 48 : Total 248, ou Urée 60, Phénol 188 : Total 248. — *Composition centésimale* : C 62,903, H 6,452, N 11,290, O 19,355 : Total 100, ou Urée 24,194, Phénol 75,806 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner le phénol à l'urée.

En 1884, Willibald Hentschell (80) dissout du phénol dans la quantité équivalente de soude et fait passer dans la liqueur un courant de chlorure de carbonyle d'où formation de carbonate de phényle $\text{C}^6\text{H}^5\text{OH} + \text{NaOH} = \text{C}^6\text{H}^5\text{O Na} + \text{H.OH}$; $\text{COCl}^2 + 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{ONa} = \text{CO}(\text{OC}^6\text{H}^5)^2 + 2 \text{NaCl}$.

Il fond cet éther au bain-marie et le traite par le gaz ammoniac sec d'où obtention d'urée et de phénol

$\text{CO} (\text{OC}^6\text{H}^5)^2 + 2 \text{NH}^3 = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{C}^6\text{H}^5\text{OH}$ [214 + 34 = 60 + 188 d'où 100 + 15,887 = 28,037 + 87,850 ou 5 + 0,794 = 1,401 + 4,393].

Dès que l'on perçoit une forte odeur d'ammoniaque, on verse la masse fondue dans l'eau chaude. Par refroidissement, il se forme deux couches : une supérieure aqueuse renfermant l'urée, une inférieure phénolique. On concentre la couche aqueuse : l'urée cristallise et on la purifie par lavage à l'alcool. En distillant la couche phénolique, on régénère le phénol d'une manière quantitative.

5 kilogrammes de carbonate de phényle donnent 1 kilogramme d'urée (Théorie 1,401). Le rendement est de 71,3 pour cent.

Peu après, le Dr Regelsberger observe qu'entre le carbonate de phényle et l'urée, il se produit un composé intermédiaire, mais il n'en détermine pas la nature.

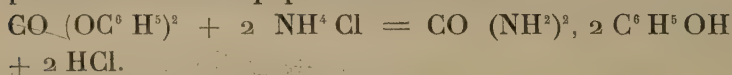
En 1886, Hugo Eckenroth (81) reprend la réaction de Hentschell. Il est impossible, suivant lui, d'arriver à priver complètement l'urée de phénol. Le phénol se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther ; l'urée se dissout plus facilement encore dans l'eau et l'alcool : par contre, elle est difficilement soluble dans l'éther : néanmoins ce dissolvant est impuissant à réaliser la séparation désirée.

Dans la plupart des cas, en laissant la solution passer la nuit, on trouve le lendemain dans le cristalliseur, non pas les aiguilles bien connues de l'urée, mais de petites lamelles rougeâtres. — *A priori*, il doit s'agir d'une combinaison d'urée et de phénol : il en est effectivement ainsi.

Ce composé est si peu stable que lorsqu'on essaie de le purifier par recristallisation au sein de l'eau, de l'alcool ou de l'éther, il se scinde aussitôt en ses constituants : urée et phénol.

En abandonnant au repos, pendant de longues semaines, la solution aqueuse du produit brut de la réaction, on parvient toutefois à obtenir le sel en grosses tablettes incolores.

Pour obtenir très facilement le phénate d'urée, à l'état complètement pur, voici comment il convient de procéder. On prend du carbonate de phényle, on le purifie par recristallisation au sein de l'alcool, on le dissout dans très peu d'alcool bouillant et, à la solution chaude, on ajoute peu à peu la quantité calculée de sel ammoniac. On laisse digérer quelque temps au bain-marie : lorsque l'odeur d'ammoniacque a complètement disparu, on laisse refroidir : il se forme de petites lamelles incolores, brillantes que l'on sépare de l'eau mère par décantation et que l'on dessèche soigneusement par pression entre des papiers filtre.



Analyse [Trouvé : N 11,09, 11,24, 11,71].

Le phénate d'urée fond à 61° (non corrigé). Les cristaux ont une grande tendance à la dissociation : ils perdent à l'air une grande partie de leur phénol. Chauffés soigneusement dans une étuve à 30-35°, ils peuvent même perdre tout leur phénol.

Le phénate d'urée participe des propriétés du phénol et de celles de l'urée. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration violette de phénate ferrique : chauffée avec une lessive de soude, elle dégage de l'ammoniacque comme le ferait une solution d'urée.

En 1903, James-Charles Philip (82) étudie les points de fusion des mélanges d'urée et de phénol, contenant de 0 à 39,5 molécules d'urée dans 100 molécules de mélange.

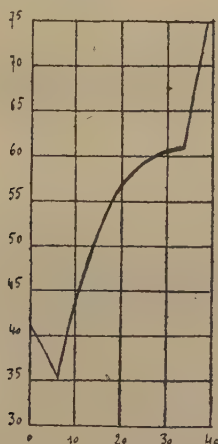
Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules

de mélange 0; 3; 5,5; 7,8; 12,3; 21,3; 26,7; 32,3; 34,3; 35,5; 39,5.

Points de fusion correspondants : 41; 38,1; 36 et 35; 38 et 35,1; 47,3; 57; 59,5; 60,4; 60,5; 62,8 et 60,4; 74,5 et 60.

Soit un système de coordonnées rectangulaires : portons en abscisses le pourcentage moléculaire de l'urée et en ordonnées les points de fusion. On obtient le diagramme 1, qui révèle l'existence de 3 courbes.

Points de fusion.



Nombre de mol. d'urée dans 100 mol. de mélange.

Diagramme 1

1° Lorsque 100 molécules de mélange renferment de 0 à 6,5 ou 7 molécules d'urée, le point de fusion s'abaisse de 41° (point de fusion du phénol) à 35° (point eutectique représentant la température minima à laquelle on peut liquéfier un mélange convenable de phénol et d'urée). — Les mélanges contenant de 0 à 7 mol. d'urée fournissent, par cristallisation, des aiguilles.

2° Lorsque 100 molécules de mélange renferment de 7 à 33,333 molécules d'urée, le point de fusion s'élève de

35° à 61°. Ce dernier point révèle l'existence d'un composé 33,333 mol. d'urée + 66,666 mol. de phénol (total 100 mol.), autrement dit d'un composé 1 mol. urée + 2 mol. de phénol, qui n'est autre que le produit décrit par Eckenroth. — Les mélanges contenant de 7 à 33,333 mol. d'urée fournissent, par cristallisation, non plus des aiguilles, mais des lamelles de phénate d'urée. — Exemple : on fait un mélange 12,2 mol. urée + 87,8 mol. de phénol (total 100 mol.) ; on liquéfie ce mélange, puis on laisse cristalliser. On recueille les premiers cristaux (lamelles), on les essore à la trompe, l'appareil étant maintenu à 40-50°, puis on les dessèche sur brique poreuse préalablement chauffée à 50°. Ils accusent alors à l'analyse 10,5 pour cent d'azote (Théorie 11,29).

3° Lorsque 100 molécules de mélange renferment de 33,333 à 39,5 molécules d'urée, le point de fusion s'élève de 61 à 74°5. — Les mélanges contenant de 33,333 à 39,5 mol. d'urée fournissent, par cristallisation, de l'urée. — Exemple : on fait un mélange 39,2 mol. urée + 60,8 mol. phénol (total 100 mol.) ; on liquéfie ce mélange, puis on laisse cristalliser. On recueille les cristaux, on les essore à la trompe, l'appareil étant maintenu à 70°, puis on les dessèche sur brique poreuse portée également à 70°. Ils accusent alors à l'analyse 46,6 pour cent d'azote (Théorie 46,667). — En conséquence, dans l'intervalle 33,333 à 100 mol. d'urée, la courbe partirait de 61°, pour aboutir à 130°, point de fusion de l'urée.

En 1906, R. Kremann et O. Rodinis (83) étudient également les points de fusion des mélanges d'urée et de phénol.

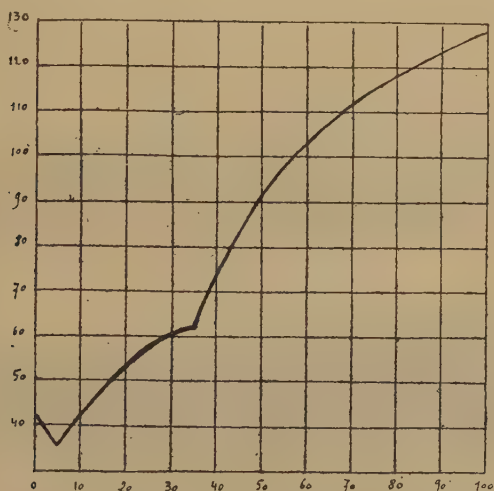
Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange : 0 ; 1,2 ; 5,2 ; 8 ; 12,7 ; 13,4 ; 17 ; 22,5 ; 25,3 ; 27, 3 ; 30,8 ; 32,8 ; 33,7 ; 36 ; 41 ; 46 ; 46,7 ; 46,9 ; 53,6 ; 53,7 ; 59,3 ; 68,7 ; 76,8 ; 88,8 ; 100.

Points de fusion correspondants : 41 ; 40,2 ; 37 ; 37,5 ;

43; 44; 51; 55,8; 58; 59; 60; 60,5; 61; 62; 73; 84; 72; 85; 95; 95; 101,5; 110; 116,5; 122,8; 129.

Soit un système de coordonnées rectangulaires : portons en abscisses le pourcentage moléculaire de l'urée et en ordonnées les points de fusion. On obtient le diagramme 2. C'est le schéma de Philip complété.

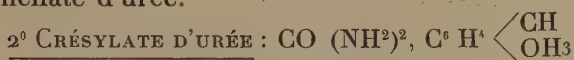
Points de fusion.



Nombre de mol. d'urée dans 100 mol. de mélange.

Diagramme 2

En 1907, R. Kremann (84) confirme la formule du Phénate d'urée.



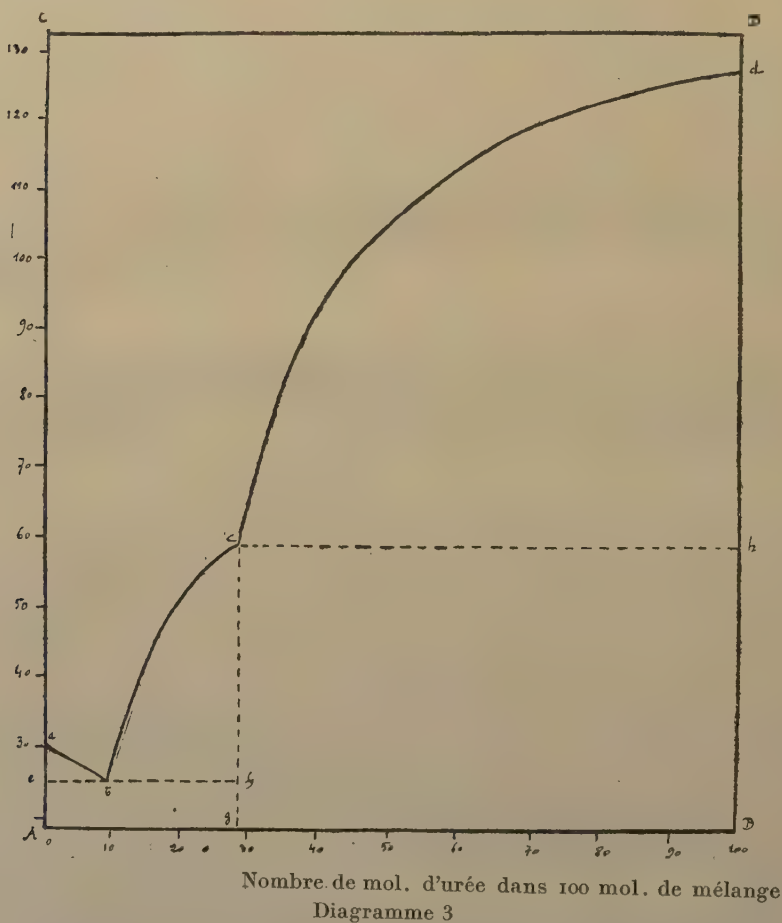
Composition moléculaire : C 96, H 12, N 28, O 32 : Total 168, ou Urée 60, Crésol 108 : Total 168. — *Composition centésimale* : C 57,143, H 7,143, N 16,667, O 19,047 : Total 100, ou Urée 35,714, Crésol 64,286 : Total 100.

En 1907, R. Kremann (84) étudie les points de fusion des mélanges d'urée et de crésol, et aboutit à la con-

clusion que l'urée forme avec chaque crésol une combinaison équimoléculaire répondant à la formule indiquée.

1° *Urée et Ortho-crésol*.— Voici les résultats expérimentaux :

Points de fusion.



Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange, 0 ; 4 ; 11,9 ; 16,3 ; 18,2 ; 19,5 ; 20,7 ; 21 ; 23 ; 23,3 ; 24,9 ; 26 ; 27,4 ; 27,8 ; 28,5 ; 29,8 ; 30,9 ; 31,2 ; 34,3 ; 34,5 ; 36,7 ; 37,5 ; 40,5 ; 43,3 ; 51,6 ; 55,4 ; 59 ; 63,2 ; 68,0 ; 71,6 ; 73,8 ; 76,2 ; 79 ; 85,3 ; 92,3 ; 97,5 ; 100.

Points de fusion correspondants : 31 ; 28,5 ; 37 ; 46 ; 49,5 ; 51,5 ; 53,5 ; 53,5 ; 56,5 ; 55,2 ; 57,7 ; 59 ; 58,8 ; 60 ; 63 ; 69 ; 75 ; 73 ; 81,5 ; 84 ; 89,5 ; 91 ; 96,5 ; 97 ; 108 ; 112 ; 115,5 ; 118 ; 120,5 ; 122 ; 122,5 ; 123,5 ; 124 ; 126 ; 128,5 ; 130 ; 131,5.

Soit un système de coordonnées rectangulaires. Portons en abscisses le pourcentage moléculaire de l'urée et en ordonnées les points de fusion. Nous obtenons le diagramme 3.

La zone *a b c d D C a* représente l'état liquide.

La zone *a b c d B A a* représente l'état solide, savoir :
a e b : Ortho-crésol.

b c f : Combinaison équimoléculaire : Urée — Ortho-crésol.

e b f g A e : Ortho-crésol + Combinaison équimoléculaire.

c d h : Urée.

c h B g c : Urée + Combinaison équimoléculaire.

Un mélange de 15 mol. Urée + 85 mol. Ortho-crésol (total 100 mol.), soumis à une cristallisation partielle, fournit des cristaux de la combinaison équimoléculaire. On les sépare facilement de l'eau mère. On les lave à l'alcool et on les analyse. Trouvé N 15,2.

2° *Urée et Méta-crésol*. — Voici les résultats expérimentaux :

Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange : 10,6 ; 12,7 ; 12,9 ; 14,8 ; 15,9 ; 17,4 ; 19,7 ; 21,9 ; 22 ; 25,2 ; 27,2 ; 28,3 ; 33,8 ; 34 ; 36,5 ; 41,3 ; 45,1 ; 49,2 ; 57,8 ; 65 ; 67,3 ; 75,9 ; 81,4 ; 89,1 ; 95,6 ; 100.

Points de fusion correspondants : 35 ; 40 ; 41,5 ; 45,8 ; 49 ; 52 ; 51,5 ; 59,6 ; 59,5 ; 63 ; 64,5 ; 65 ; 80,2 ; 79,5 ; 86 ; 94,5 ; 101,3 ; 106,2 ; 115 ; 119 ; 119,5 ; 122,5 ; 124 ; 126,5 ; 129 ; 131,5.

Soit un système de coordonnées rectangulaires. Portons en abscisses le pourcentage moléculaire de l'urée et

en ordonnées les points de fusion. Nous obtenons le diagramme 4.

Points de fusion.

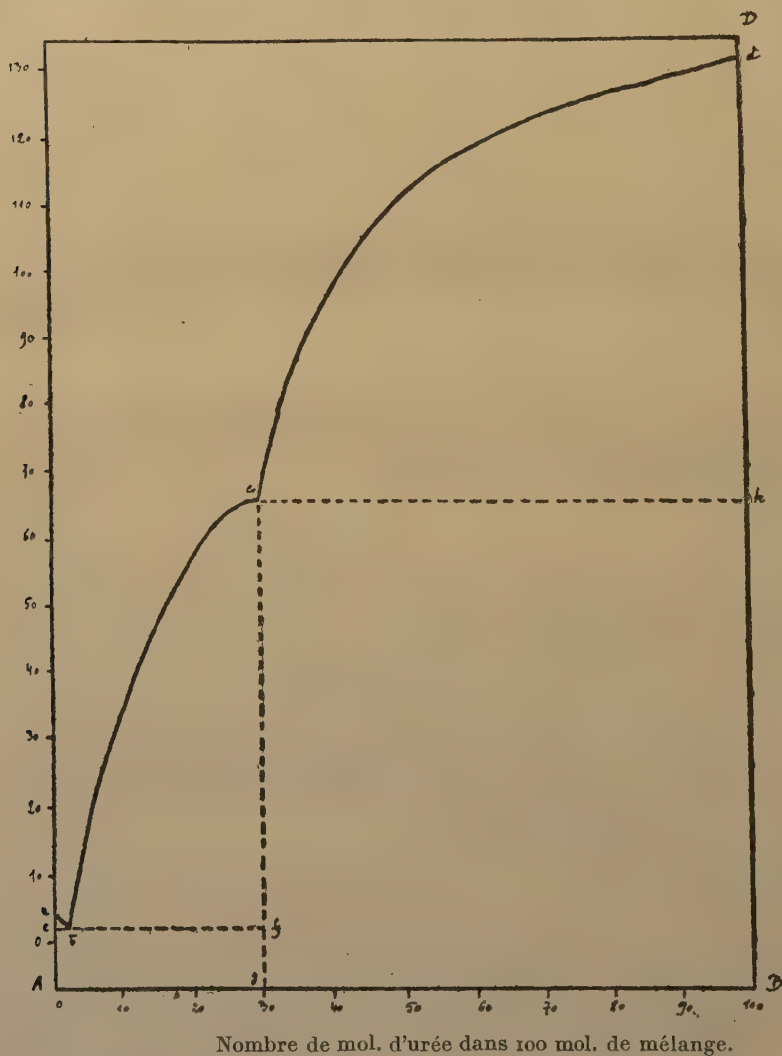


Diagramme 4

La zone $ab c d D C a$ représente l'état liquide

La zone $ab c d B A a$ représente l'état solide, savoir :

a e b : Méta-crésol.

b c f : Combinaison équimoléculaire : Urée — Métacrésol.

e b f g A e : Méta-crésol + Combinaison équimoléculaire.

c d h : Urée.

c h B g c : Urée + Combinaison équimoléculaire.

Un mélange de 15 mol. Urée + 85 mol. Méta-crésol (total 100 mol.), soumis à une cristallisation partielle, fournit des cristaux de la combinaison équimoléculaire. On les sépare facilement de l'eau mère. On les lave à l'alcool et on les analyse. Trouvé N 17,1.

3^e *Urée et Para-crésol*. — Voici les résultats expérimentaux.

Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange : 0 ; 5,3 ; 7,5 ; 10,8 ; 14,1 ; 16,8 ; 18,1 ; 18,2 ; 19,9 ; 20,2 ; 20,9 ; 23,1 ; 23,6 ; 25,1 ; 27,1 ; 28,5 ; 29,3 ; 32,1 ; 33,9 ; 36 ; 36,4 ; 38,8 ; 40,3 ; 41,1 ; 45,6 ; 50,2 ; 51,8 ; 54,4 ; 56,9 ; 62 ; 62,9 ; 67,2 ; 68,3 ; 70,8 ; 73,9 ; 78,4 ; 83,9 ; 92,4 ; 100.

Points de fusion correspondants : 34,5 ; 31 ; 28 ; 25,5 ; 22,5 ; 22 ; 24 ; 24 ; 25 ; 25,3 ; 25,5 ; 36 ; 41 ; 48 ; 57 ; 59,5 ; 64 ; 74 ; 78 ; 83 ; 85 ; 90 ; 93,5 ; 95,5 ; 103 ; 108 ; 109,5 ; 111 ; 112 ; 115 ; 115,5 ; 117,8 ; 119 ; 119 ; 120,5 ; 122 ; 124 ; 127,5 ; 131,5.

Soit un système de coordonnées rectangulaires. Portons en abscisses le pourcentage moléculaire de l'urée et en ordonnées les points de fusion. Nous obtenons le diagramme 5.

La zone *a b c d D C a* représente l'état liquide.

La zone *a b c d B A a* représente l'état solide, savoir :
a e b : Para-crésol.

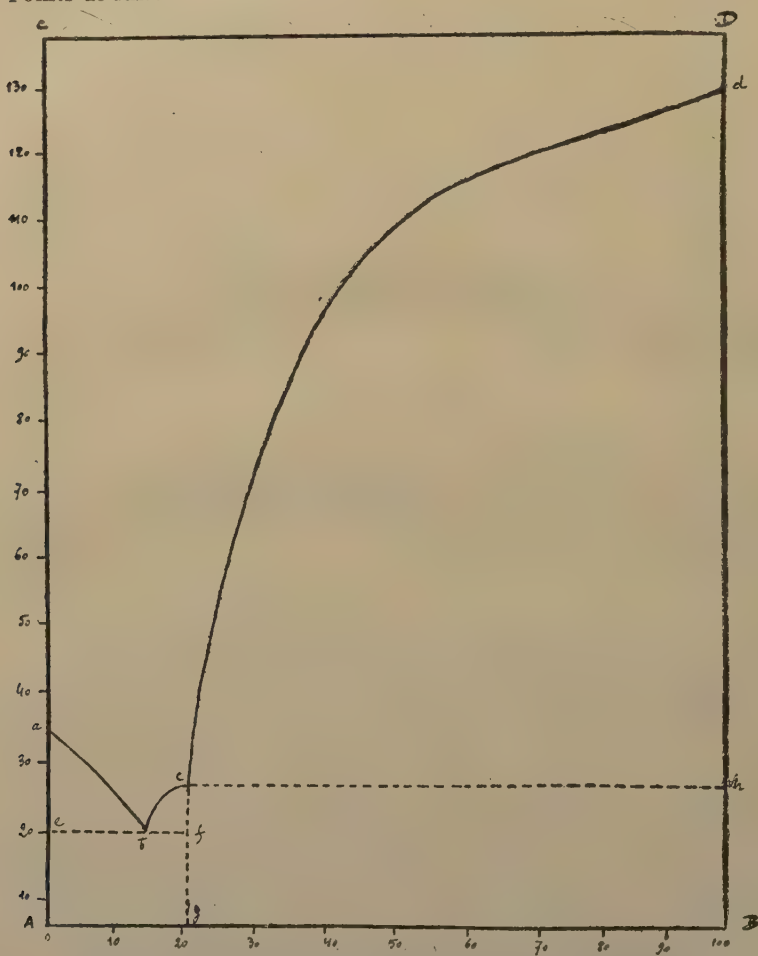
b c f : Combinaison équimoléculaire : Urée — Para-crésol [Intervalle très limité].

e b f g A e : Para-crésol + Combinaison équimoléculaire.

c d h : Urée.

c h B g c : Urée + Combinaison équimoléculaire.

Points de fusion.



Nombre de mol. d'urée dans 100 mol. de mélange.
Diagramme 5

Un mélange de 18 mol. Urée + 82 mol. Para-crésol (total 100 mol.), soumis à une cristallisation partielle, fournit des cristaux de la combinaison équimoléculaire. On ne peut purifier ces cristaux, car séparés de leur liqueur mère, ils se décomposent en urée et para-crésol. Analyse : Trouvé N 15,1.

3° PYROGALLATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée avec le pyrogallol $C^6H^3(OH)^3$ 1.2.3.

4° FORMIATE D'URÉE. — En 1868, E. Scheitz, J.-E. Marsh et A. Geuther (85) chauffent l'acide formique et l'urée, à 100°. La masse entre en ébullition et il y a dégagement gazeux. Par refroidissement, il se forme des cristaux de formylurée.

En 1869, G. Bouchardat (66) mélange l'acide formique à 56 o/o avec l'urée et chauffe en tube scellé, à 95°, au bain-marie : il se développe une grande quantité de gaz (*Composition centésimale* CO^2 93,3, CO 5, Divers 1,7 : Total 100) et il se produit du formiate d'ammoniaque. — Mêmes résultats en remplaçant l'acide à 56 o/o par l'acide à 77 o/o. — L'auteur admet $CO(NH^2)^2 + 2 H^2O = CO(ONH^4)^2$; $2 H.CO^2OH + CO(ONH^4)^2 = 2 H.COONH^4 + CO^2 + H^2O$ d'où finalement $CO(NH^2)^2 + H^2O + 2 H.CO^2OH = CO^2 + 2 H.COONH^4$. Réaction secondaire : $H.CO^2OH = CO + H.OH$. On peut écrire aussi $CO(NH^2)^2 + H.CO^2OH = CO^2 + 2 NH^3 + CO$.

En 1893, Camille Matignon (67) dit : « Si l'on dissout l'urée dans l'acide formique cristallisable, on obtient une liqueur visqueuse, qui ne donne aucun cristal de formiate d'urée quand on la refroidit, même avec du chlorure de méthyle : abandonnée à elle-même, la solution se transforme, au bout de quelque temps, en une masse de petits cristaux blancs, qui présentent tous les caractères de la formylurée quand ils ont été cristallisés dans l'alcool. Le formiate d'urée, qui se forme certainement au début, n'a qu'une existence éphémère et se transforme bien vite en formylurée : il n'existe pas non plus en solution aqueuse, sous la concentration de 1/4 molécule au litre, car l'union des solutions formique et urée, à 1/2 molécule au litre, ne donne lieu à aucune action ther-

mique, preuve de la dissociation complète du sel par l'eau dans ces conditions.

On a la relation $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 \text{ sol.} + \text{H.COOH liq.} = \text{H}^2\text{N} - \text{CO} - \text{NH} - \text{C}(\text{O})(\text{H}) \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O liq.} + 14^{\text{e}}, 1.$

5° ACÉTATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 (\text{CH}^3.\text{COOH}), \text{H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ. *Composition moléculaire* : C 60, H 14, N 28, O 96 : Total 198, ou Urée 60, Acide acétique 120 Eau 18 : Total 198. — *Composition centésimale* : C 30, 303, H 7,071, N 14, 141, O 48,485 : Total 100, ou Urée 30,303, Acide acétique 60,606, Eau 9,091 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire* : C 60, H 12, N 28, O 80 : Total 180, ou Urée 60, Acide acétique 120 : Total 180. *Composition centésimale* : C 33,333, H 6,667, N 15,556, O 44,444 : Total 100 ou Urée 33,333, Acide acétique 66,667 : Total 100.

En 1868, E. Scheitz, J.-E. Marsh et A. Geuther (85) chauffent pendant quelque temps 1 molécule d'urée avec 1 molécule d'anhydride acétique et élèvent la température jusqu'au point d'ébullition de l'anhydride. Après refroidissement, ils ajoutent de l'eau et obtiennent l'acétylurée. On a la réaction : $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + (\text{CH}^3\text{CO})^2\text{O} = 2 [\text{H}^2\text{N.CO.NH.CO.CH}^3] + \text{H}^2\text{O}.$

En 1869, G. Bouchardat (66) effectue les expériences suivantes :

1° Quand on chauffe ensemble de l'urée et de l'acide acétique étendu, on observe un dégagement gazeux. Si l'on fait l'opération dans des tubes scellés et chauffés au bain-marie à 95° environ et si l'on recueille ensuite le gaz, on reconnaît qu'il est entièrement composé de CO^2 . La liqueur contient de l'acétate d'ammoniaque en quantité et de l'urée si l'action n'a pas été épuisée. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{ONH}^1)^2; 2 \text{CH}^3.\text{COOH} + \text{CO}(\text{ONH}^1)^2 = 2 \text{CH}^3.\text{COONH}^1 + \text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ d'où finalement $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 11^2 \text{O} + 2 \text{CH}^3.\text{COOH} = \text{CO}^2 + 2 \text{CH}^3.\text{COONH}^1;$

2° Si, sur de l'urée pulvérisée, on verse un excès d'acide cristallisable, on voit la température du mélange s'élever sensiblement (de 18° à 34° par exemple). Si l'on chauffe légèrement, tout se dissout sans dégagement gazeux et, par le refroidissement, il se forme de beaux cristaux transparents d'acétate d'urée $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, 2 $(\text{CH}^3.\text{COOH})$, H^2O .

Analyse [Trouvé : C 29,65, H 6,99, N 14,10, 14,13, 14,6].

Ce composé fond de 40 à 44° : il commence à se solidifier à 36°. Il est gras au toucher. Il a l'odeur de l'acide acétique.

Abandonné à l'air, il se liquéfie en absorbant de l'eau, puis perd de l'acide acétique.

Chauffé en tube scellé, à 95° environ, au bain-marie, il ne donne aucune décomposition sensible : maintenu à 120° pendant quelque temps, il dégage de l'acide carbonique [*Composition centésimale de l'atmosphère du tube* : CO^2 , 80,4, Air 17, Divers 2,6 : Total 100; CO^2 91,3, Air 8, Divers 0,7 : Total 100]. Le contenu est devenu liquide : il renferme un sel ammoniacal et un composé azoté donnant avec le chlorure de platine un produit cristallisable et soluble dans l'eau.

L'acide nitrique précipite l'urée de l'acétate dissous dans l'eau. L'acide oxalique agit de même, mais au bout d'un certain temps.

6° ACÉTATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{CH}^3.\text{COOH}$, 2 H^2O .

— SEL HYDRATÉ. *Composition moléculaire* : C 36, H 12, N 28, O 80 : Total 156, ou Urée 60, Acide acétique 60, Eau 36 : Total 156. — *Composition centésimale* : C 23,077, H 7,692, N 17,949, O 51,282 : Total 100, ou Urée 38,462, Acide acétique 38,461, Eau 23,077 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire* : C 36, H 8, N 28, O 48 : Total 120, ou Urée 60, Acide acétique 60 : Total 120. — *Composition centésimale* : C 30, H 6,667,

N 23,333, O 40 : Total 100, ou Urée 50, Acide acétique 50 : Total 100.

En 1891, Camille Matignon (86) dit : « L'urée, réduite en poudre fine, se dissout assez abondamment dans l'acide acétique cristallisable légèrement chauffé : par refroidissement, il se dépose de gros cristaux, qui rempissent bientôt la masse entière. Ils sont très déliquescents. L'analyse leur assigne la formule $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 \text{CH}^3 \cdot \text{COOH}, 2 \text{H}^2\text{O}$.

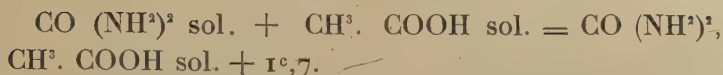
Mis à dessécher dans le vide, sur acide sulfurique, ils perdent peu à peu leur acide acétique : il ne reste finalement que de l'urée.

Leur chaleur de dissolution, sous la concentration $1/8$ mol. = 1 litre, absorbe $8^{\circ},8$ à 16° .

L'urée et l'acide acétique, mêlés ensemble, sous cette même concentration, ne donnent lieu à aucune action thermique : l'acétate d'urée, dans ces conditions de température et de concentration, est donc complètement dissocié, ce qui permet de calculer la chaleur de formation $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 \text{ sol.} + \text{CH}^3 \cdot \text{COOH sol.} + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{CH}^3 \cdot \text{COOH}, 2 \text{H}^2\text{O} + 3^{\circ},1$.

En 1893, Camille Matignon (67 et 87) dit : « Je projette de l'urée, réduite en poudre, dans l'acide acétique ordinaire, la liqueur s'échauffe fortement en même temps qu'il se forme des grumeaux d'acétate qui disparaissent en chauffant légèrement : par refroidissement, la liqueur visqueuse se prend en une masse de cristaux enchevêtrés très déliquescents, qui sont insolubles dans l'éther.

Ils se dissolvent dans l'eau en absorbant $8^{\circ},5$ à 15° sous une concentration de $1/8$ mol. au litre. D'autre part, la chaleur de neutralisation de l'acide acétique par l'urée, dans les mêmes conditions de température et de concentration, est rigoureusement nulle : la dissociation du sel est donc complète ; on en déduit :



La petitesse de la chaleur de formation explique la facile dissociation de ce sel par l'eau ainsi que sa décomposition spontanée. Si on l'abandonne en effet dans le vide sur l'acide sulfurique, l'acide acétique s'en va peu à peu et, au bout d'un certain temps, on ne trouve plus que de l'urée : un dosage d'azote effectué sur le produit transformé après une station de trois jours dans le vide sec donne N 38,76. »

Nous pouvons admettre 5 $[\text{CO (NH}^2)^2, \text{CH}^3. \text{COOH}] = [\text{CO (NH}^2)^2, \text{CH}^3\text{COOH} + 4 \text{CO (NH}^2)^2] + 4 \text{CH}^3. \text{COOH}$. Le produit entre parenthèses, dans le second membre, donnerait N 38,888.

En 1908, Fritz Baum (88) déclare que l'acide acétique ne se combine pas à l'urée.

7° VALÉRATE D'URÉE. — En 1869, G. Bouchardat (66) dit : « Si l'on met de l'urée, et de l'acide valérique $(\text{CH}^3)^2. \text{CH. CH}^2. \text{COOH}$, en contact, on n'observe pas d'élévation de température. — Si l'on chauffe vers 100°, l'urée se dissout : il se dépose par le refroidissement des cristaux qui, séchés entre des doubles de papier, présentent tous les caractères de l'urée. »

8° BENZOATE D'URÉE : 2 $\text{CO (NH}^2)^2, \text{C}^6\text{H}^5. \text{COOH}$.
Composition moléculaire : C 108, H 14, N 56, O 64 : Total 242, ou Urée 120, Acide benzoïque 122 : Total 242. —
Composition centésimale : C 44,628, H 5,785, N 23,141, O 26,446 : Total 100, ou Urée 49,587, Acide benzoïque 50,413 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'acide benzoïque à l'urée.

En 1857, V. Dessaignes (89) dit : « L'urée et l'acide benzoïque, dissous dans l'eau, ne se combinent pas. — A une solution concentrée de ce même acide dans l'alcool absolu, si l'on ajoute peu à peu de l'urée, en chauffant

jusqu'à dissolution, et en faisant refroidir à chaque fois, il vient un moment où les cristaux d'acide benzoïque sont remplacés par des agglomérations lourdes et dures de cristaux lamelleux et confus d'un aspect tout différent. Débarrassés de leur eau mère et séchés dans le vide entre deux plaques poreuses, ils ont pour formule $2 \text{ CO (NH)}_2, \text{ C}^6\text{H}^5. \text{COOH}$. — Ils sont décomposés par l'eau en leurs deux constituants : on peut séparer l'urée et l'acide par le filtre. Trouvé ainsi : Urée 47,66, Acide 48,56.

En 1868, E. Scheitz, J.-E. Marsh, A. Geuther (85), chauffant pendant quelque temps à 140-150° un mélange d'anhydride benzoïque et d'urée, obtiennent de l'acide Eyanurique, de la benzoylurée et de la benzamide. — en chauffant rapidement à 180°, il se forme de l'acide cyanurique, mais pas de benzoylurée.

9° CINNAMATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner à l'urée l'acide cinnamique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH}. \text{COOH}$.

10° OXALATE D'URÉE : $2 \text{ CO (NH)}_2, \text{COOH} - \text{COOH}$.
Composition moléculaire : C 48, H 10, N 56, O 96 : Total 210, ou Urée 120, Acide oxalique 90 : Total 210. —
Composition centésimale : C 22,857, H 4,762, N 26,667, O 45,714 : Total 100, ou Urée 57,143, Acide oxalique 42,857 : Total 100.

a) *Préparation et Composition*. — En 1817, William Prout (10) dit : « L'acide oxalique forme avec l'urée un composé cristallisé peu soluble dans l'eau, dans lequel l'acide n'est pas entièrement neutralisé. »

Ultérieurement, Berzelius (90) assigne au composé la formule $2 \text{ CO (NH)}_2, (\text{CO})^2 \text{ O}$ [*Composition moléculaire* : Urée 120, $(\text{CO})^2 \text{ O}$ 72 : Total 192. — *Composition centésimale* : Urée 62,5, $(\text{CO})^2 \text{ O}$ 37,5 : Total 100. — Trouvé $(\text{CO})^2 \text{ O}$ 37,4].

En 1838, V. Regnault (56) effectue les expériences suivantes :

1° Séché à 110° , le sel ne perd pas d'eau.

2° 0,7 gr. de sel donnent 0,585 de CO^2 et 0,302 d'eau. 100 donneraient 83,571 de CO^2 (dont 22,792 de C) et 43,142 d'eau (dont 4,793 d'H).

Le sel a donc pour formule $2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2$, $(\text{CO})^2 \text{O}$, $\text{H}^2 \text{O}$ ou $2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{COOH}$: jusqu'ici il était regardé comme anhydre [Trouvé : C 23,1, H 4,79].

En 1839, Cap et Henry (54) disent en parlant de l'oxalate d'urée : « On l'obtient en combinant 10 parties d'urée sèche avec 60 parties d'acide oxalique chauffé à 120° . On fait dissoudre le mélange dans 600 à 800 parties d'eau chaude, on filtre, on évapore avec soin, au bain de sable, jusqu'à pellicule, et l'oxalate cristallise en une masse formée d'aiguilles prismatiques entrelacées ou bien en lames nacrées. »

On peut obtenir également ce sel en faisant agir l'acide oxalique sur le produit de la concentration de l'urine débarrassé des sels dits microscopiques. Il est évident que, dans ce cas, l'acide oxalique décompose le lactate d'urée naturel contenu dans l'urine. On concentre l'oxalate et on le purifie à l'aide du charbon animal et d'une nouvelle cristallisation.

En 1845, R.-F. Marchand (58) opère comme suit : Il dissout de l'urée pure dans l'eau distillée et la précipite par un excès d'acide oxalique. Il fait recristalliser le sel, puis le dessèche longuement à 110° , le dissout dans l'eau et le décompose par le chlorure de calcium. Il recueille l'oxalate de chaux précipité, le transforme en carbonate par calcination, puis en sulfate par addition d'acide sulfurique. 0,735 gr. d'oxalate d'urée donnent 0,465 de sulfate de chaux, 100 gr. en donneraient 63,265 correspondant à 33,493 de $(\text{CO})^2 \text{O}$. — Le composé a donc bien

pour formule $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, (\text{CO})_2 \text{ O, H}^2 \text{ O}$ [Trouvé $(\text{CO})_2 \text{ O}$ 35,1].

Cela étant, 0,9065 gr. de sel cristallisé, simplement desséchés à l'air, deviennent opaques et sombres par chauffage à 120° et perdent 0,173 gr. (erreur d'impression que l'auteur signale ultérieurement (59) en priant de rétablir le chiffre exact 0,133 gr.). En calculant d'après ce dernier nombre, 100 gr. perdraient 14,671 gr. En conséquence, le sel se décompose avant de fondre.

Dans une deuxième expérience, 0,338 gr. de sel, étant chauffés à 115° , perdent 0,045 gr. 100 gr. perdraient 13,313 gr.

Le sel cristallisé a donc pour formule $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, (\text{CO})_2 \text{ O, H}^2 \text{ O} + 2 \text{ H}^2 \text{ O}$ ou $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ COOH—COOH, } 2 \text{ H}_2 \text{ O}$ [*Composition moléculaire*: C 48, H 14, N 56, O 128 : Total 246, ou Urée 120, Acide oxalique 90, Eau 36 : Total 246. *Composition centésimale* C 19,512, H 5,691, N 22,764, O 52,033 : Total 100, ou Urée 48,781, Acide oxalique 36,585, Eau 14,634 : Total 100]. A 120° il perd ses 2 molécules d'eau de cristallisation.

En 1845, Werther (59) reprend les expériences de Marchand, mais ne trouve pas d'eau de cristallisation.

Il estime que l'oxalate d'urée ne doit pas être desséché au delà de $125\text{--}130^\circ$ sous peine de décomposition.

Au cours de ses multiples essais, il trouve une fois, dans une solution d'oxalate d'urée abandonnée longtemps au repos, un composé cristallin, constitué par 4 mol. d'urée et 1 mol. d'acide oxalique, mais il ne parvient pas à le reproduire.

En 1892, Patrick H. Kirkaldy (91) analyse l'oxalate d'urée :

1^o Sel obtenu par précipitation en solution chaude. Trouvé C 22,16, H 4,903 ;

2^o Sel obtenu en abandonnant la liqueur mère au repos. Trouvé C 23,04, H 5,126 ;

3° Sel 1° dissous dans le minimum d'eau et recristallisé dans le vide. Trouvé C 22,804, H 4,787 ;

4° Sel 3°. Trouvé ; N 27,38, 26,51, moyenne 26,945 ;

5° Sel 3° desséché dans le vide sulfurique pendant 16 heures. Perte de poids 0,4. — Le même, desséché dans une étuve à vapeur pendant 2 heures. Perte de poids 0,758, due à une décomposition partielle.

L'oxalate d'urée cristallise donc anhydre.

b) *Cristallisation*. — En 1865, J. Loschmidt (92) signale que l'oxalate d'urée cristallise en prismes monocliniques.

Rapport des axes a (clinodiagonale) : b : c (axe principal) = 0,56415 : 1 : 0,41062. — Angle aigu des axes 82°10.

c) *Action de la chaleur*. — En 1869, G. Bouchardat (66) distille 14 gr. d'oxalate d'urée.

La réaction évolue en 2 phases, comme dans le cas du nitrate d'urée.

Première phase (inférieure à 160°). — Jusqu'à 100°, l'oxalate d'urée ne semble pas subir d'altération. A 100° et un peu au delà, il se dégage des gaz en petite quantité. Entre 110 et 115°, le dégagement devient abondant et très régulier. Tant que la température ne dépasse pas 140-150, il distille un liquide à réaction acide. A ce moment le dégagement gazeux diminue d'intensité ; on voit paraître des fumées blanches qui ne tardent pas à cristalliser : le liquide qui distille devient alcalin.

L'auteur s'arrête à 158° : le résidu de la distillation est fondu au fond de la fiole et cristallisé. Une portion légèrement jaunâtre est sublimée aux portions supérieures et dans le col. Le tout a une odeur cyanique.

Le résidu pèse sensiblement 7 grammes. On le traite par l'eau, il se dissout en grande partie. On filtre, on évapore le filtrat à siccité et on reprend par l'alcool étheré froid. La solution alcoolique, évaporée, laisse cris-

talliser de l'urée. La portion insoluble dans l'alcool est de l'oxalate d'ammoniaque.

Le liquide qui a distillé pèse 2 ou 3 gr. ; il présente encore une réaction acide franche. — Ce liquide renferme :

1° De l'eau ;

2° De l'acide cyanhydrique, car neutralisé par la potasse, puis traité par un mélange de sulfates ferreux et ferrique, il donne, au bout d'un certain temps, du bleu de Prusse par addition d'acide ;

3° De l'acide formique, car, d'une part, à froid il précipite en blanc le sublimé ; d'autre part, à froid il précipite en blanc le nitrate d'argent et à chaud le réduit à l'état métallique avec formation d'un miroir.

Les gaz, soumis à l'analyse, donnent les résultats suivants :

1° De 110 à 115° [*Composition centésimale* : CO^2 77,907, CO 14,840, Air 5,813, Divers 1,44 : Total 100] ;

2° De 130 à 140° [*Composition centésimale* : CO^2 78,125, CO 19,364, Air et Divers 2,511 : Total 100] ;

3° De 150 à 158° [*Composition centésimale* : CO^2 74,774, CO 24,472, Air et Résidu 0,754 : Total 100].

Ces gaz consistent donc essentiellement en CO^1 et CO .

L'auteur admet $\text{COOH} - \text{COOH} = \text{H. COOH} + \text{CO}^1$;
 $\text{H. COOH} + \text{NH}^3 = \text{H. COONH}^4$; $\text{H. COONH}^4 = \text{CNH} + 2 \text{H}^2\text{O}$;
 $2 [2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{COOH} - \text{COOH}] = 3 \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{COONH}^4 - \text{COONH}^4 + 2 \text{CO}^2 + \text{CO}$;
 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2\text{O} + 2 \text{H. COOH} = \text{CO}^2 + 2 \text{H. COONH}^4$;
 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{H. COOH} = \text{CO}^2 + \text{CO} + 2 \text{NH}^3$.

Nous pouvons admettre également $2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2$,
 $\text{COOH.COOH} = 2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{COOH} - \text{COOH}$;
 $\text{COOH.COOH} = \text{CO}^2 + \text{CO} + \text{H}^2\text{O}$;
 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + 2 \text{NH}^3$;
 $\text{COOH} - \text{COOH} + 2 \text{NH}^3 = \text{COONH}^4 - \text{COONH}^4$.

Seconde phase (supérieure à 160°) : — Il se forme de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide isocyanique et de l'acide isocyanurique. Nous pouvons admettre $2\text{CO}(\text{NH}^3)^2, \text{COOH} - \text{COOH} = 2\text{CO}(\text{NH}^3)^2 + \text{COOH} - \text{COOH}$; $\text{CO}(\text{NH}^3)^2 = \text{CONNH}^4 = \text{CONH} + \text{NH}^3$; $3\text{CONH} = (\text{CONH})^3$.

d) *Solubilité*. — L'oxalate d'urée se dissout dans 23 parties d'eau à 15° et dans bien moins d'eau bouillante : la liqueur possède une réaction franchement acide. — Sa solution, saturée à froid, est en partie précipitée par un excès d'acide oxalique (de même, une solution de nitrate d'urée, saturée à froid, précipite par un excès d'acide nitrique).

Il se dissout dans 60,5 parties d'alcool ($d = 0,833$) à 16° et n'est qu'un peu plus soluble dans l'alcool bouillant.

L'oxalate d'urée est plus insoluble que le nitrate.

e) *Chaleur de formation*. — En 1893, Camille Matignon (67) dit : « L'oxalate d'urée, dissous dans l'eau, à 17° (1/10 mol. = 1 litre) absorbe — 17°,8 ; cette quantité plus grande que les chaleurs de dissolution ordinaires des corps de même poids moléculaire tient à la dissociation presque complète du sel dans ces conditions de dilution. En effet, la neutralisation de 1 mol. d'acide oxalique par 2 mol. d'urée, effectuée de façon à réaliser le même état final que précédemment n'a dégagé que + 0°,2.

$2\text{CO}(\text{NH}^3)^2 \text{ dis.} + \text{COOH} - \text{COOH} \text{ dis.} = 2\text{CO}(\text{NH}^3)^2, \text{COOH} - \text{COOH} \text{ dis.} + 0°,2$. On en déduit pour la formation du sel solide à partir de ses générateurs cristallisés :

$2\text{CO}(\text{NH}^3)^2 \text{ sol.} + \text{COOH} - \text{COOH} \text{ sol.} = 2\text{CO}(\text{NH}^3)^2, \text{COOH} - \text{COOH} \text{ sol.} + 8°,6$.

f) *Propriétés*. — Suivant Berzelius, en présence d'oxalates alcalins, l'oxalate d'urée forme des sels doubles, plus solubles dans l'eau que lui-même.

Cet auteur a proposé de préparer l'urée d'après la réaction :

$2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ COOH} - \text{COOH} + \text{CO}^3 \text{ Ca} = 2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2 + (\text{COO})^2 \text{ Ca, H}^2\text{O} + \text{CO}^3$. Si on opère dans l'eau ou l'alcool bouillants, l'urée devenue libre cristallise par refroidissement.

II° OXALATE D'URÉE : $\text{CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ COOH} - \text{COOH, H}^2\text{O}$.

SEL HYDRATÉ. *Composition moléculaire* : C 36, H 8, N 28, O 96 : Total 168, ou Urée 60, Acide oxalique 90, Eau 18 : Total 168. — *Composition centésimale* : C 21,428, H 4,762, N 16,667, O 57,143 : Total 100, ou Urée 35,714, Acide oxalique 53,572, Eau 10,714 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire* : C 36, H 6, N 28, O 80 : Total 150, ou Urée 60, Acide oxalique 90 : Total 150. — *Composition centésimale* : C 24, H 4, N 18,667, O 53,333 : Total 100, ou Urée 40, Acide oxalique 60 : Total 100.

En 1859, J. Schiel (93), traitant l'acide urique sec par des quantités graduelles d'une solution saturée d'acide chloreux, obtient un corps qu'il décrit sous le nom d'acide chloralurique avec la formule $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{N}^{13}\text{Cl}^1\text{O}^{11}$ (*Composition centésimale* C 27,769, H 3,636, N 27,769, Cl 11,735, O 29,091 : Total 100). Il reconnaît d'ailleurs que son produit a une composition inconstante.

En 1870, N. Lubavin (94) déclare que l'acide chloralurique est en réalité un mélange d'acide parabanique (oxalylurée) et de chlorure d'ammonium.

A de l'acide urique sec, on ajoute graduellement de petites quantités d'une solution saturée d'acide chloreux, et on agite. A chaque addition, l'odeur et la couleur de l'acide chloreux disparaissent : le mélange s'échauffe un peu et l'acide urique se dissout progressivement avec dégagement gazeux. On filtre la liqueur incolore, on évapore à siccité au bain-marie. Dès le début de l'évaporation, on voit s'élever de petites bulles gazeuses, la liqueur se colore en jaune verdâtre et dégage vers la

fin une odeur si prononcée d'acide chloreux qu'il faut terminer l'évaporation dans un digesteur. On obtient ainsi une masse cristalline blanche boursouflée.

Après deux cristallisations au sein de l'alcool bouillant le produit accuse C 25,5, 25,3, H 3,5, 3,7, Cl 10,8.

Un autre produit, préparé exactement de la même manière, donne C 23,6, H 3,09.

Une masse cristalline initiale, soumise à une seule cristallisation au sein de l'alcool, donne Cl 16,1 ; la même, après une seconde cristallisation dans l'alcool, n'accuse plus que Cl 10,3 ; la teneur en chlore baisse donc de 1/3 par l'effet d'une simple cristallisation, ce qui indique nettement qu'il s'agit bien d'un mélange.

En traitant le pseudo-acide chloralurique par du chlorure de baryum et de l'ammoniaque, il se forme un précipité barytique. On le recueille, on le fait bouillir pendant deux heures avec de l'acide sulfurique. On filtre pour éliminer le sulfate de baryte et on concentre le filtrat au bain-marie : par refroidissement, on obtient de longues feuilles effilées, qui, purifiées par cristallisation au sein de l'eau, répondent à la formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{COOH}$, H^2O .

Analyse [Trouvé : C 21,69, H 4,9. Eau 10,5.)

L'acide parabanique s'est probablement hydrolysé en acide oxalurique. $\text{CO}(\text{NH} - \text{CO})^2 + \text{H.OH} = \text{CO}(\text{NH}^2)(\text{NH.CO.COOH})$ et l'acide oxalurique s'est hydrolysé en oxalate d'urée $\text{H}^2\text{N.CO.NH.CO.COOH} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{H}^2\text{N.CO.NH}^2, \text{COOH} - \text{COOH}, \text{H}^2\text{O}$.

On a ainsi la série :

Acide oxalique cristallisé : $\text{COOH} - \text{COOH}, 2\text{H}^2\text{O}$.

Oxalate d'urée de Lubavin : $\text{COOH} - \text{COOH}, \text{H}^2\text{O}, \text{CO}(\text{NH}^2)^2$.

Oxalate d'urée, type classique : $\text{COOH} - \text{COOH}, 2\text{CO}(\text{NH}^2)^2$.

L'oxalate d'urée de Lubavin se présente en cristaux

d'éclat vitreux, qui perdent leur eau de cristallisation au bain-marie, en devenant opaques. — Il a une saveur acide prononcée.

Chauffé sur une lame de platine, ce sel fond en une liqueur mobile, puis bout en dégageant des vapeurs blanches pénétrantes, jaunit, et émet des vapeurs ammoniacales : il reste finalement un résidu charbonneux. — Chauffé dans un tube à essai, il se conduit de même : on observe, en plus, la formation d'un sublimé blanc. — Chauffé avec du potassium, il détone et se comporte comme une substance azotée.

Il est difficilement soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. — Il en est de même dans l'alcool.

Par ébullition de sa solution aqueuse, en présence d'un excès de CO^3Ca , on a : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{COOH} - \text{COOH}, \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^3\text{Ca} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + (\text{COO})^2\text{Ca}, \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^3\text{Ca} = \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^3\text{Ca}$.

Sa solution aqueuse, additionnée de chlorure de calcium, donne un léger précipité. — Sa solution aqueuse ne précipite, par le chlorure de baryum, qu'après neutralisation par l'ammoniaque : le précipité obtenu est floconneux. Lorsqu'on traite une solution d'acide chloralurique par le chlorure de baryum et l'ammoniaque, on obtient au contraire un précipité pulvérulent : les deux précipités sont donc différents.

12° MALONATE ACIDE D'URÉE :

$\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{COOH}.$

Composition moléculaire : C 48, H 8, N 28, O 80 : Total 164 ou Urée 60, Acide malonique 104 : Total 164. —

Composition centésimale : C 29,268, H 4,878, N 17,073, O 48,781 : Total 100, ou Urée 36,585, Acide malonique 63,415 : Total 100.

En 1893, Camille Matignon (95 et 87) dissout dans l'eau des quantités équivalentes d'acide malonique et d'urée, puis place la solution sur acide sulfurique. La liqueur

s'évapore lentement et forme peu à peu de beaux cristaux transparents, qui, desséchés à l'air, sont anhydres et ont pour formule $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

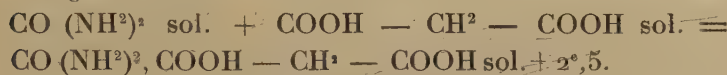
Analyse [Trouvé : N 17,04].

Chaleur de combustion de 1 gr. de sel : Trouvé $+ 2^\circ, 170$ et $+ 2^\circ, 186$: Moyenne $+ 2^\circ, 178$.

Chaleur de combustion de 1 molécule, à volume constant : $+ 2,178 \times 164 = + 357,192$.

Chaleur de combustion de 1 molécule, à pression constante : $+ 356,3$.

On en déduit pour la chaleur de formation à partir des générateurs :

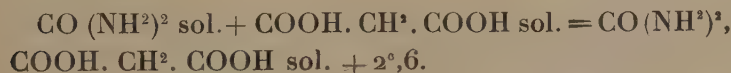


Le malonate acide d'urée est très soluble dans l'eau.

En déterminant la chaleur de dissolution à 15° , sous la concentration de 1/2 molécule au litre, on obtient $- 10^\circ, 75$.

D'autre part, on fait agir l'acide sur l'urée, tous deux en solution étendue de façon, à réaliser le même état final que dans la dissolution précédente. On trouve ainsi un dégagement de chaleur nul : l'addition d'une seconde molécule d'urée, dans les mêmes conditions, ne donne rien non plus. La dissolution du sel se complique donc ici de sa décomposition, de sorte qu'on a en réalité $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH sol.} + \text{eau} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \text{ dis.} + \text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH dis.}$

En tenant compte des chaleurs de dissolution de l'urée et de l'acide malonique, déterminées dans les mêmes conditions de concentration et de température, on trouve ainsi :



Or la combustion du sel dans la bombe calorimétrique donne, comme on l'a vu, $+ 2^\circ, 5$ pour la même

équation : on retrouve donc le même nombre par un procédé différent.

13° MALONATE NEUTRE D'URÉE. — En 1893, Camille Matignon (95 et 87) dit : « Je n'ai pas réussi à isoler le malonate neutre d'urée $2\text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{COOH. CH}^2. \text{COOH}$. — Quand on évapore, sur acide sulfurique, une solution contenant 2 mol. d'urée pour 1 mol. d'acide, la liqueur reste claire, et ne se prend en masse que vers la fin de l'opération, au lieu de donner progressivement des cristaux comme avec le sel acide. Dans la masse ainsi obtenue, on reconnaît facilement les cristaux d'urée : si l'on reprend le tout par l'alcool absolu, on dissout facilement l'urée : le second corps, peu soluble, est constitué par le sel acide, comme un dosage d'azote me l'a montré. Analyse : Trouvé N 17,93. »

14° SUCCINATE D'URÉE

$2\text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$.
Composition moléculaire : C 72, H 14, N 56, O 96 :
 Total 238, ou Urée 120, Acide succinique 118 : Total 238.
 — *Composition centésimale* : C 30,252, H 5,882, N 23,530, O 40,336 : Total 100, ou Urée 50,420, Acide succinique 49,580 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare qu'une solution diluée de 2 parties d'urée et 1 partie d'acide succinique, abandonnée longtemps au repos, fournit de beaux cristaux prismatiques, à facettes terminales pointues, de succinate $2\text{ CO (NH}^2\text{)}^2, (\text{CH}^2 - \text{CO})^2\text{O, H}^2\text{O}$ ou $2\text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$.

Analyse [Trouvé : Pas de perte de poids à 100°. C 30,55, H 6,26, N 23,20].

Le succinate d'urée a la saveur de l'acide succinique. Il fond à 145° en émettant des vapeurs suffocantes, condensables en une masse cristalline, cotonneuse, de succinimide. On a probablement : $2\text{ CO (NH}^2\text{)}^2,$



Le succinate d'urée est moins insoluble dans l'eau froide que l'oxalate. — Il a une réaction acide. — Sa solution dissout, à chaud, de grandes quantités d'oxydes métalliques (MgO , ZnO) : lorsque la saturation est atteinte, il se dépose un succinate métallique basique. La liqueur filtrée, évaporée, donne des cristaux d'urée et des cristaux de succinate métallique neutre.

En 1865, J. Loschmidt (96) détermine ses constantes cristallographiques.

Prismes monocliniques à 4 pans.

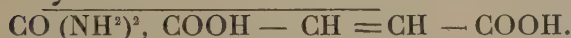
Rapport des axes de la forme primitive a (clinodiagonale) : $b : c$ (axe principal) = 1,483 : 1 : 1,3646.

Angle aigu des axes : $83^{\circ}28$.

15° PIMÉLATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner à l'urée l'acide pimélique $\text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$ les 2 substances cristallisent séparément.

16° SUBÉRATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner à l'urée l'acide subérique $\text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$ les 2 substances cristallisent séparément.

17° MALÉATE ACIDE D'URÉE



Composition moléculaire : C 60, H 8, N 28, O 80 : Total 176 ou Urée 60, Acide maléique 116 : Total 176. —

Composition centésimale : C 34,091, H 4,545N 15,909, O 45,456 : Total 100 ou Urée 34,091, Acide maléique 65,909 : Total 100.

En 1865, J. Loschmidt (96) réalise la combinaison de l'acide maléique (butènedioïque *cis*) avec l'urée.

Prismes monocliniques, courts, épais.

Rapport des axes $a : b : c = 0,61988 : 1 : 0,40948$.

Angle aigu des axes : $89^{\circ}20$.

18° MALÉATE NEUTRE D'URÉE :

2 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.
Composition moléculaire : C 72, H 12, N 56, O 96 :
 Total 236, ou Urée 120, Acide maléique 116 : Total 236.
 — *Composition centésimale* : C 30,508, H 5,085,
 N 23,729, O 40,678 : Total 100, ou Urée 50,847, Acide
 maléique 49,153 : Total 100.

En 1865, J. Loschmidt (96) déclare que le maléate neutre d'urée cristallise difficilement d'une solution contenant de l'acide maléique et un excès d'urée.

Prismes monocliniques rectangulaires.

19° FUMARATE NEUTRE D'URÉE : 2 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$,
 $\text{COOH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$. — Même composition
 que le maléate neutre.

En 1865, J. Loschmidt (96) dit que le fumarate neutre d'urée cristallise d'une solution de 1 mol. d'acide fumarique (butènedioïque trans) et 2 mol. d'urée.

Prismes monocliniques hexagonaux plats.

Rapport des axes $a : b : c = 1,5877 : 1 : 1,3688$.

Angle aigu des axes : $71^\circ 46'$.

Absence de clivage.

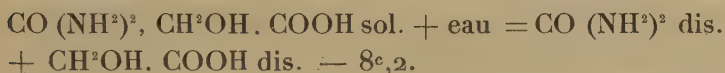
20° GLYCOLATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{CH}^2 \text{OH} - \text{COOH}$.
Composition moléculaire : C 36, H 8, N 28, O 64 :
 Total 136, ou Urée 60, Acide glycolique 76 : Total 136.
Composition centésimale : C 26,471, H 5,882, N 20,588,
 O 47,059 : Total 100, ou Urée 44,118, Acide glyco-
 lique 55,882 : Total 100.

En 1893, Camille Matignon (67 et 87) dit : « Je l'obtiens en mêlant des solutions d'urée et d'acide glycolique molécule à molécule : le mélange, mis à évaporer dans le vide, laisse déposer une masse blanche de cristaux confus, insolubles dans l'éther. Ces cristaux sont déliquescents. Pour les purifier, je les reprends par l'éther bouillant, qui dissout l'acide glycolique ou l'urée en excès : le sel insoluble forme, à la partie inférieure du

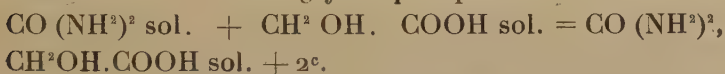
vase, une liqueur visqueuse qui se prend en masse par le refroidissement.

» Après dessiccation dans le vide sec, j'ai déterminé sa chaleur de dissolution dans l'eau, à 17°, et sous la concentration de 1/10 mol. au litre ; j'ai obtenu — 8°,2.

» L'union de l'urée et de l'acide glycolique, effectuée dans les mêmes conditions de concentration et de température, ne donne lieu qu'à un changement thermique très faible d'environ + 0°,1 : le sel est donc presque complètement dissocié et l'on peut ainsi en déduire sa chaleur de formation à partir de l'acide et de l'urée solides :



» M. de Forcrand a donné — 2,8 pour la chaleur de dissolution de l'acide glycolique : par suite :



» La chaleur de formation du glycolate d'urée à partir des éléments est 243°,4. »

21° LACTATE D'URÉE. — En 1807, Berzelius déclare que l'urine renferme de l'acide lactique.

En 1839, Cap et Henry (54) soutiennent que l'urine humaine renferme l'urée à l'état de lactate.

Ils préparent ce lactate de différentes manières :

1° « On dissout 100 parties de lactate de chaux, pur, et séché à 120°, dans 200 parties d'eau chaude contenant : acide oxalique pur, cristallisé, et sec, 41 parties. Cette solution filtrée représente pour 100 parties : acide lactique des sels 75 parties. On y ajoute alors : urée pure, sèche, 73 parties et on filtre : on fait évaporer à une douce chaleur et on fait cristalliser. »

Le lactate de chaux cristallisé a pour formule développée $(\text{CH}_3. \text{CHOH. COO})^2 \text{Ca}$, 5 H² O. L'acide oxalique cristallisé a pour formule $\text{COOH} - \text{COOH}$, 2 H² O. Pour

retomber sur les nombres des auteurs, il faut admettre

$$\begin{aligned} & (\text{CH}^3. \text{CHOH. COO})^2 \text{Ca} + \text{COOH} = \text{COOH} = \\ & (\text{CH}^3. \text{CHOH. CO})^2 \text{O} + (\text{COO})^2 \text{Ca, H}^2 \text{O} [218 + 90 \\ & = 162 + 146 \text{ d'où } 100 + 41,284 = 74,312 + 66,972], \text{ puis} \\ & (\text{CH}^3. \text{CHOH. CO})^2 \text{O} + 2,65 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2 = \text{Lactate d'urée} \\ & [162 + 159 = 321 \text{ d'où } 74,312 + 72,935 = 147,247]; \end{aligned}$$

2° « On dissout l'oxalate d'urée dans un peu d'eau distillée, puis on y ajoute avec précaution une solution aqueuse de lactate de chaux, en ayant soin de ne laisser prédominer aucun excès de l'un ou l'autre sel. On filtre, on fait évaporer à une douce chaleur, ou mieux dans le vide, et le lactate d'urée ne tarde pas à cristalliser. Il ne suffit plus que de reprendre les cristaux et de les purifier par une nouvelle cristallisation » ;

3° On peut remplacer l'oxalate d'urée par le sulfate d'urée ;

4° On peut remplacer le lactate de chaux par le lactate de baryte ;

5° Le lactate d'urée qui existe naturellement dans l'urine humaine est difficile à isoler : 1° à cause de l'excès d'acide lactique que contient le liquide organique ; 2° en raison de la grande solubilité de ce sel qui, pour cristalliser, exige une concentration avancée ; 3° à cause de sa volatilité extrême, qui exige que cette concentration se fasse avec les plus grands ménagements.

1 litre d'urine fournit 18 gr. de lactate d'urée : or 1 litre d'urine normale, renfermant de 28 à 30 gr. d'urée, on devrait obtenir davantage de lactate, mais une grande partie de ce lactate se volatilise pendant la concentration.

Les auteurs attribuent au lactate d'urée la composition centésimale Urée sèche 49,61, Acide lactique des sels 50,39 : Total 100. — Ils déduisent cette composition, non

de l'analyse du produit (car ils se gardent de l'effectuer), mais d'un calcul compliqué et d'ailleurs erroné.

La formule $3 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, 2 (\text{CH}^3.\text{CHOH.COOH})$ donne : *Composition moléculaire* : Urée 180, Acide lactique 180 : Total 360. — *Composition centésimale* : Urée 50, Acide lactique 50 : Total 100. La formule $\text{CO (NH}^2\text{)}^2, \text{CH}^3.\text{CHOH.COOH}$ donnerait : *Composition moléculaire* : Urée 60, Acide lactique 90 : Total 150. — *Composition centésimale* : Urée 40, Acide lactique 60 : Total 100.

Les auteurs disent enfin : « Le lactate d'urée, naturel ou artificiel, cristallise en prismes allongés à 6 pans dont les sommets sont inclinés. Ces cristaux sont blancs, hygrométriques, très déliquescents : leur saveur est fraîche et piquante. — Ils sont très solubles dans l'eau, dans l'alcool à 38°, dans l'alcool éthéré, mais beaucoup moins dans l'éther pur.

» Chauffés avec modération ils se fondent d'abord, puis se volatilisent sans se décomposer et se subliment. Si l'on élève la température, le sel se décompose en laissant un résidu noirâtre charbonneux.

» Lorsqu'après avoir chauffé le lactate d'urée avec l'oxyde de zinc hydraté, on traite le produit par l'alcool absolu, on lui enlève l'urée, et le résidu insoluble dans l'alcool, repris par l'eau bouillante, fournit des cristaux de lactate de zinc. »

En 1842 J. Pelouze (47) dit : « J'ai essayé de préparer du lactate d'urée pur. — 1° De l'urée a été dissoute dans l'eau, et mise en contact avec de l'acide lactique en léger excès. La liqueur, évaporée, à la température ordinaire, dans le vide, a laissé déposer des cristaux blancs d'urée pure. — 2° Encore bien que cette expérience me portât à douter fortement de l'existence du lactate d'urée, j'ai voulu essayer de le préparer par double décomposition. J'ai décomposé exactement du lactate de chaux par de

l'oxalate d'urée : la liqueur, débarrassée de l'oxalate de chaux par le filtre, devait contenir le lactate d'urée. Elle était acide : je l'ai évaporée dans le vide ; elle y est restée visqueuse, d'une acidité très forte, comparable à celle de l'acide lactique lui-même. Il s'en est déposé de nombreuses aiguilles qui n'étaient autre chose que de l'urée. — 3° Je dois conclure de ces deux expériences que le lactate d'urée n'existe pas. »

22° MALATE ACIDE D'URÉE



Composition moléculaire : C 60, H 10, N 28, O 96 : Total 194, ou Urée 60, Acide malique 134 : Total 194. — *Composition centésimale* : C 30,928, H 5,155, N 14,433, O 49,484 : Total 100, ou Urée 30,928, Acide malique 69,072 : Total 100.

En 1857, V. Dessaignes (89) dit : « J'ai préparé le bimalate d'urée qui est un sel en très beaux cristaux. »

En 1865, J. Loschmidt (96) dit : « Le malate acide d'urée $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{COOH}$ forme des tablettes hexagonales, d'un éclat cristallin adamantin, qui appartiennent au système monoclinique. — Rapport des axes $a : b : c = 1,7113 : 1 : 1,5632$. — Angle aigu des axes : $74^\circ 50$. »

23° MALATE NEUTRE D'URÉE. — En 1857, V. Dessaignes (89) dit : « Le malate neutre d'urée ne cristallise pas. »

24° TARTRATE D'URÉE



— *Composition moléculaire* : C 108, H 16, N 28, O 208 : Total 360, ou Urée 60, Acide tartrique 300 : Total 360. —

Composition centésimale : C 30, H 4,444, N 7,778, O 57,778 : Total 100, ou Urée 16,667, Acide tartrique 83,333 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare qu'une solution, contenant de l'acide tartrique et un peu plus d'urée que la quantité théorique, amenée à consistance sirupeuse,

fournit, après un long repos, des cristaux prismatiques, en groupements compacts, qui, recueillis, lavés avec un peu d'eau glacée, puis exprimés, ont pour formule $2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, $4 (\text{CHOH} \cdot \text{CO})^2 \text{O}$, $2 \text{ H}^2 \text{O}$ [*Composition moléculaire* : C 216, H 26, N 56, O 368 : Total 666. — *Composition centésimale* : C 32,433, H 3,904, N 8,408, O 55,255 : Total 100. — Trouvé : N 8,21, 8,19]. Avec nos idées actuelles, on doit ajouter $2 \text{ H}^2 \text{O}$, diviser le tout par 2 et écrire en conséquence $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $2 (\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH})$.

Ces cristaux ont le goût de l'acide tartrique libre et présentent les mêmes réactions que lui.

Chauffés, ils fondent, se gonflent, sentent ensuite l'ammoniaque et le sucre brûlé, puis laissent un charbon peu combustible.

Ils sont très solubles dans l'eau. Ils dissolvent ZnO , MgO et même HgO , en présentant les mêmes phénomènes que le succinate.

Letartrate d'urée magnésien a pour formule développée $2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, $4 (\text{CHOH} - \text{CO})^2 \text{O}$, MgO [*Composition moléculaire* : Urée 120, Anhydride tartrique 528, MgO 40,5 : Total 688, 5. — *Composition centésimale* : Urée 17,429, Anhydride tartrique 76,689, MgO 5,882 : Total 100. — Trouvé : MgO 6,08].

C'est un sel granuleux, de saveur amère, assez facilement soluble. Il fond très facilement, dégage alors de l'ammoniaque et donne un charbon compact.

25^e TARTRATE D'URÉE

$2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOH}$. — *Composition moléculaire* : C 72, H 14, N 56, O 128 : Total 270, ou Urée 120, Acide tartrique 150 : Total 270. — *Composition centésimale* : C 26,667, H 5,185, N 20,741, O 47,407 Total 100, ou Urée 44,444, Acide tartrique 55,556 : Total 100.

En 1865, J. Loschmidt (96) déclare que ce tartrate

forme des prismes hexagonaux du système rhombique.

a (Brachydiagonale) : b : c (axe principal) = 1 : 1,409 : 0,9736 ou 0,70972 : 1 : 0,69098.

En 1894, Topin (97) montre que les tartrates neutres des trois amides : acétamide, oxamide, urée, ont même forme cristalline, mêmes propriétés optiques, et même pouvoir rotatoire.

26° CITRATE D'URÉE

COOH

CO(NH²)², COOH — CH² — $\begin{array}{c} | \\ \text{COH} \end{array}$ — CH² — COOH.

Composition moléculaire : C 84, H 12, N 28, O 128 :

Total 252, ou Urée 60, Acide citrique 192 : Total 252.

— *Composition centésimale* : C 33,333, H 4,762, N 11,111,

O 50,794 : Total 100, ou Urée 23,810, Acide citrique 76,190 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare que ce sel se prépare comme le tartrate. Il cristallise plus facilement.

Sa formule est 2 CO (NH²)², C¹² H¹⁰ O¹¹, 2 H²O [*Composition moléculaire* : C 168, H 22, N 56, O 240 : Total 486. — *Composition centésimale* : C 34,568, H 4,527, N 11,522, O 49,383 : Total 100. — Trouvé : C 34,28, H 5,05, N 11,87]. Avec nos idées actuelles, on doit ajouter H² O, diviser le tout par 2 et écrire comme nous l'avons indiqué au début.

Gros cristaux, affectant la forme de l'acide citrique. — Saveur, réaction, action de la chaleur, conduite envers les oxydes métalliques, comme dans le cas du tartrate.

Citrate d'urée magnésien. — Cristallise, après un long repos, en prismes contrefaits.

Citrate d'urée zincique. — Cristallise en petits grains.

27° CITRATE D'URÉE

COOH

2 CO (NH²)², COOH — CH² — $\begin{array}{c} | \\ \text{COH} \end{array}$ — CH² — COOH.

— *Composition moléculaire* : C 96, H 16, N 56, O 144 :

Total 312, ou Urée 120, Acide citrique 192 : Total 312.
 — *Composition centésimale* : C. 30,769, H 5,128, N 17,949, O 46,154 : Total 100, ou Urée 38,462, Acide citrique 61,538 : Total 100.

En 1865, J. Loschmidt (96) déclare que ce composé cristallise en prismes à 6 pans, appartenant au système triclinique.

a (Macrodiagonale) : b : c (axe principal) = 1,0986 : 1 : 0,94407.

Angles aigus : a : c = $84^{\circ}44'$; a : b = $82^{\circ}11'$; b : c = $74^{\circ}24'$.

28° QUINATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée à l'acide quinique C^6H^6 (H) $(OH)^4$ $(COOH)$ 6. 1. 3. 4. 5. 2.

En pharmacie, on vend sous le nom d'Urol (98) un produit que l'on dit être le Quinate d'urée.

29° PHLORÉTATE D'URÉE :

CO $(NH^2)^2$, 2 $[C^6 H^4 (OH) (CH^2 - CH^2 - COOH)]$.
 — *Composition moléculaire* : C 228, H 24, N 28, O 112 : Total 392, ou Urée 60, Acide phlorétique 332 : Total 392. — *Composition centésimale* : C 58,163, H 6,123, N 7,143, O 28,571 : Total 100, ou Urée 15,306, Acide phlorétique 84,694 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79), évaporant une solution de 3 parties d'urée et 1 partie d'acide phlorétique, obtient un sel se précipitant en feuilles larges, brillantes, ou en cristaux plumeux.

Il attribue au sel la formule 2 CO $(NH^2)^2$, 2 $C^{18} H^{20} O^5$, H^2O [*Composition moléculaire* : C 456, H 50, N 56, O 208 : Total 770. — *Composition centésimale* : C. 59,221, H 6,493, N 7,273, O 27,013 : Total 100. — Trouvé : C 58,84, H 6,42]. — Cette formule doit être corrigée comme nous l'avons indiqué.

30° GALLATE D'URÉE :

CO $(NH^2)^2$, $C^6 H^2 (OH)^3$ $(COOH)$ 3. 4. 5. 1.

Composition moléculaire : C 96, H 10, N 28, O 96 : Total 230, ou Urée 60, Acide gallique 170, Total 230. —

Composition centésimale : C 41,739 : H 4,348, N 12,174, O 41,739 : Total 100, ou Urée 26,087, Acide gallique 73,913 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare ce qui suit :

Une solution aqueuse contenant 2,5 à 3 parties d'urée pour 1 partie d'acide gallique laisse déposer, par refroidissement, des prismes appartenant au système clinorhombique et répondant à la formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^2\text{H}^2(\text{OH})^3(\text{COOH})$ [Trouvé : C 41,08, 42,08, H 4,48, 4,80, N 12,23, 12,01].

Ce sel ne prend naissance qu'en présence d'un excès d'urée. Une solution chaude, ne contenant que 2 parties d'urée pour 1 partie d'acide, fournit un peu de gallate, mais surtout de l'acide gallique libre. — Avec moins d'urée encore, on n'obtient que de l'acide gallique. — Toutefois, si on abandonne pendant plusieurs jours, au contact de son eau mère, l'acide gallique qui a cristallisé, on voit peu à peu les touffes sphériques de cet acide disparaître pour faire place à des cristaux de gallate d'urée, qui s'accroissent progressivement, et deviennent gros comme un pois. Ces cristaux, qui appartiennent au système clinorhombique, sont bien formés, et possèdent un fort pouvoir réfractif lumineux.

Lorsqu'on dissout dans l'eau du gallate d'urée, dans le but de le faire recrystalliser, la totalité de la liqueur se concrète en de volumineux cristaux d'acide gallique : on ne retombe jamais sur le gallate. — Pour obtenir la recrystallisation de ce dernier, il faut ajouter un peu d'urée : à froid, les cristaux de gallate se montrent aussitôt.

Chauffé, le gallate d'urée fond, dégage de l'ammoniaque, puis brûle avec flamme.

Il est difficilement soluble dans l'eau froide.

Le sublimé fait naître dans sa solution un précipité jaune rouge floconneux. Règle générale, il se comporte envers la plupart des réactifs, comme l'acide gallique pur.

En 1865, J. Loschmidt (96) indique les constantes cristallographiques du gallate d'urée.

Cristaux jaune ambré, constitués par des prismes à 4 faces bien rectangulaires (système monoclinique).

a (clinodiagonale) : b : c (axe principal) = 1,0384 : 1 : 0,9958.

Angle aigu des axes : 70°57.

Cristaux cassants et fragiles, parfois incomplètement développés. Absence de clivage.

31° OXALACÉTATE D'URÉE.

$\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{COOH}$.

Composition moléculaire : C 60, H 8, N 28, O 96 : Total 192, ou Urée 60, Acide oxalacétique 132 : Total 192. —

Composition centésimale : C 31,25, H 4,167, N 14,583, O 50 : Total 100, ou Urée 31,25, Acide oxalacétique 68,75 : Total 100.

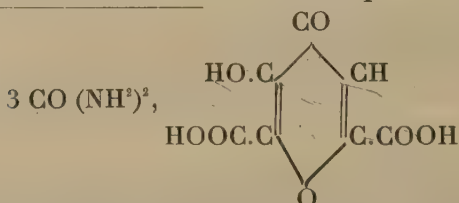
En 1901, Henry-J. Horstman Fenton et Humphrey Owen Jones (99) disent : « En mélangeant des solutions alcooliques d'acide oxalacétique (1 mol.) et d'urée (plus de 2 mol.) et plaçant la liqueur dans un vase entouré de glace, il se forme, par agitation, un précipité cristallin. Ce précipité, lavé à l'alcool, et séché dans le vide, fond à 124°, en se décomposant. Il a la composition d'un sel normal d'urée.

» 0,1866 gr. ont donné 23,5 cm³ d'N à 17°, 547 mm d'où N = 14,62 pour cent. — La formule 2 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{COOH} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{COOH}$ exige N = 14,58 o/o.

» Le sel est très facilement soluble dans l'eau. Il donne une coloration rouge foncé avec le perchlorure de fer. Chauffé seul, ou avec l'oxychlorure de phosphore, il donne des produits cristallins non étudiés. »

Le sel normal $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{COOH} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{COOH}$ donnerait [*Composition moléculaire* : C 72, H 12, N 56 O 112 : Total 252 ou Urée 120, Acide oxalacétique 132 : Total 252. — *Composition centésimale* : C 28,571 H 4,762, N 22,222, O 44,445 : Total 100 ou Urée 47,619, Acide oxalacétique 52,381 : Total 100]. D'après son dosage, l'auteur a donc commis une inexactitude de formule que nous avons corrigée.

32° MÉCONATE D'URÉE. — Ce sel a pour formule :



Composition moléculaire : C 120, H 16, N 84, O 160 : Total 380 ou Urée 180, Acide méconique 200 : Total 380. — *Composition centésimale* : C 31,579, H 4,211, N 22,105, O 42,105 : Total 100, ou Urée 47,368, Acide méconique 52,632 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare qu'une solution bouillante de 4 parties d'urée et 1 partie d'acide méconique, abandonne rapidement, par refroidissement, des cristaux prismatiques écailleux du composé $6 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{C}^{14} \text{H}^2 \text{O}^{11}, 3 \text{H}^2 \text{O}$, que nous écrivons aujourd'hui, en dédoublant la formule $3 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{C}^7 \text{H}^1 \text{O}^7$.

Analyse [Trouvé : C 31,55, H 4,64].

33° QUERCITANNATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée à l'acide quercitannique.

La formule moléculaire de ce dernier acide n'est pas encore fixée avec certitude: *a fortiori*, sa formule de constitution est encore très discutée. On a proposé d'en faire l'éther triméthylque de l'acide gallylgallique $(\text{H}^3 \text{C.O})^3 \text{C}^6 \text{H}^2 - \text{CO} - \text{O} - \text{C}^6 \text{H}^2 (\text{OH})^2 (\text{COOH})$.

34° QUINOTANNATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée à l'acide quinoxalique.

La formule de ce dernier est encore moins déterminée que celle de l'acide quercitannique.

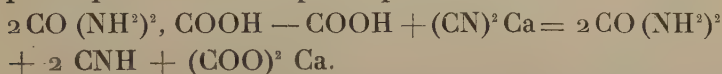
35° CATÉCHATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée à l'acide catéchique (catéchine).

La formule de cet acide n'est pas fixée.

36° CÉTRARATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée à l'acide cétrarique (cétrarine).

La formule de la cétrarine n'est pas encore connue.

37° CYANHYDRATE D'URÉE. — En 1842 O.-L. Erdmann (46) estime que, par double décomposition entre l'oxalate d'urée et le cyanure de calcium, on doit obtenir le cyanhydrate d'urée et l'oxalate de calcium. Cependant l'expérience ne réussit pas : la liqueur dégage de l'acide prussique et se décompose spontanément :



En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare que lorsqu'on dirige de la vapeur d'acide cyanhydrique anhydre sur de l'urée chauffée, on n'obtient pas de combinaison. — On sait par contre que le gaz HCl, agissant sur l'urée en fusion, engendre du chlorhydrate d'urée.

38° CHLORACÉTATE D'URÉE. — En 1908, Fritz Baum (88) déclare que l'acide chloracétique ne se combine pas à l'urée. — En fondant des quantités équimoléculaires d'acide chloracétique et d'urée, et reprenant par l'éther, ce véhicule prend l'acide chloracétique et laisse l'urée.

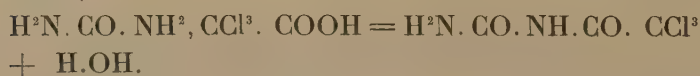
39° TRICHLORACÉTATE D'URÉE :
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{CCl}^3 - \text{COOH}.$

Composition moléculaire : C 36, H 5, N 28, Cl 106,5, O 48 : Total 223,5, ou Urée 60, Acide trichloracétique

163,5 : Total 223,5. *Composition centésimale* : C 16,107, H 2,237, N 12,528, Cl 47,651, O 21,477 : Total 100, ou Urée 26,846, Acide trichloracétique 73,154 : Total 100.

En 1873, A. Clermont (100) dit : « J'ai obtenu ce sel en mélangeant 2 solutions d'urée et d'acide trichloracétique dans l'alcool absolu. La liqueur, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de petites lamelles fragiles, dont la composition répond à la formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{CCl}^3, \text{COOH}$ [Analyse: Trouvé C 16,14, H 2,27, N 12,49, Cl 47,6, 47,27]. »

En chauffant, dans une cornue bien sèche, un mélange d'anhydride phosphorique et de trichloracétate d'urée desséché à 40°, la réaction commence à s'établir vers 100°. A 120°, il distille un liquide, qui se solidifie bientôt en une masse, formée d'une foule de petits cristaux enchevêtrés. On la fait dissoudre, à chaud, dans l'alcool à 90°, qui l'abandonne, par refroidissement, sous forme de lamelles micacées. La trichloracétylurée ainsi obtenue, chauffée dans un matras d'essayeur, subit un commencement de décomposition, mais se sublime en majeure partie sur les parois froides du tube, en lamelles très légères et très brillantes rappelant la naphthaline. »



[*Composition moléculaire* : C 36, H 3, N 28, Cl 106,5, O 32 : Total 205,5. — *Composition centésimale* : C 17,518, H 1,460, N 13,625, Cl 51,825, O 15,572 : Total 100. — Trouvé : C 17,24, H 0,42, N 13,53, 13,47, Cl 52,05].

40° TRIBROMOPYRUVATE D'URÉE :



Composition moléculaire : C 48, H 7, N 28, Br 240, O 80 : Total 403, ou Urée 60, Acide tribromopyruvique 343 : Total 403. — *Composition centésimale* : C 11,911, H 1,737,

N 6,948, Br 59,553, O 19,851 : Total 100, ou Urée 14,888, Acide tribromopyruvique 85,112 : Total 100.

En 1874, Edouard Grimaux (101) mélange parties égales d'urée et d'acide tribromopyruvique et chauffe à 100°, pendant quelques heures. Il se produit une réaction vive : la masse, d'abord liquide, finit par se solidifier. On la purifie en la lavant avec un peu d'eau froide et reprenant la poudre blanche par 10 fois environ son poids d'eau bouillante. On obtient ainsi des aiguilles légères d'anhydro-pyruvile tribromé ou Tribrom-anhydro-pyruvile. On a : $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2 + \text{CBr}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{C}^5 \text{ H}^3 \text{ N}^4 \text{ Br}^3 \text{ O}^2 + 3 \text{ H}^2 \text{ O}$. [*Composition moléculaire* : C 60, H 3, N 56, Br 240, O 32 : Total 391. — *Composition centésimale* : C 15,346, H 0,767, N 14,322, Br 61,381, O 8,184 : Total 100. — Trouvé : C 15,13, 15,4, H 1,16, 1,13, N 13,84, 13,76, Br 61,6, 61,3, 60,97].

Ce composé fond à 180° en se décomposant. — Saveur âcre. — Il provoque l'éternuement.

Ses aiguilles sont solubles, à l'ébullition, dans l'eau, l'alcool et l'alcool étheré, peu solubles à froid. La solution précipite à froid le nitrate d'argent ammoniacal, mais le précipité est mélangé d'AgBr et d'Ag.

En 1894, Carl Boettinger (102) modifie la technique opératoire. On pilonne énergiquement, dans un mortier, 2 mol. d'urée avec 1 mol. d'acide tribromopyruvique : le mélange se liquéfie partiellement. On le dissout dans l'alcool absolu et on concentre la solution, à une chaleur modérée, pour prévenir la décomposition de l'acide tribromopyruvique suivant le schéma : $\text{C Br}^3 \cdot \text{C (OH)}^2 \cdot \text{COOH} = \text{CHBr}^3 + \text{COOH} - \text{COOH}$. Malgré tout, les vapeurs qui se dégagent rougissent le tournesol et par suite renferment de l'HBr. — Lorsque la liqueur est suffisamment épaissie, elle laisse déposer une masse cristalline blanche, que l'on exprime sur brique

poreuse, et que l'on épuise ensuite par l'éther, d'où une solution éthérée et un résidu.

La solution éthérée, par évaporation lente, laisse déposer :

d'abord, des tablettes à 6 faces de diuréide tribromopyruvique,

ensuite, une masse blanchâtre d'acide tribromopyruvique.

Le diuréide tribromopyruvique obtenu a pour formule $C^5 H^7 N^4 Br^3 O^4$ [*Composition moléculaire* : C 60, H 7, N 56, Br 240, O 64 : Total 427. — *Composition centésimale* : C 14,052, H 1,639, N 13,115, Br 56,206, O 14,988 : Total 100. — Trouvé : N 13,1, Br 56,61]. C'est du tribrom-anhydro-pyvrile + 2 mol. d'eau.

Le résidu insoluble dans l'éther est dissous dans l'eau chaude. On filtre et, par refroidissement, on obtient de gros cristaux de tribromopyruvate d'urée $CO(NH^2)^2$, CBr^3 . $C(OH)^2$. $COOH$ [Trouvé : N 6,72, Br 60,06].

Ce sel se présente en cristaux incolores, durs, prismatiques, semblables au salpêtre, d'éclat cristallin à l'état sec.

Il fond à 125° avec vive effervescence, et par suite avec décomposition

Ce sel est difficilement soluble dans l'eau froide. — Par ébullition de sa solution aqueuse, il se dégage du bromoforme. — Dans sa solution aqueuse froide, le nitrate d'argent engendre un précipité blanc, qui se dissout partiellement dans l'acide nitrique : le résidu est de l'AgBr. — Sa solution aqueuse, additionnée de nitrate de mercure, laisse déposer un précipité blanc, épais, qui ne jaunit pas lorsqu'on le traite par une solution diluée de soude.

Arrosés d'ammoniaque, les cristaux deviennent d'abord opaques, puis laissent dégager du bromoforme. Dans la solution, on ne peut déceler HBr par NO^3Ag . La liqueur contient molécules égales d'oxalate et de car-

bonate d'ammoniaque, précipitables par le chlorure de calcium. Le mélange $(\text{COO})^2 \text{Ca}$, $\text{H}^2\text{O} + \text{CO}^3 \text{Ca}$ renferme théoriquement 45,528 de CaO . Trouvé : 44,32.

Arrosés d'acide sulfurique concentré froid, les cristaux deviennent opaques. Chauffés, ils se dissolvent avec mise en liberté d' HBr et de Br .

41° BENZÈNE-SULFONATE D'URÉE. — En 1910, Seyewetz et Poizat (179) signalent l'existence de ce composé.

42° NITROPHÉNATE D'URÉE.

$\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)(\text{OH})$.

Composition moléculaire : C 84, H 9, N 42, O 64 : Total 199, ou Urée 60, Nitrophénol 139 : Total 199.

— *Composition centésimale* : C 42,211, H 4,523, N 21,105, O 32,161 : Total 100, ou Urée, 30,156, Nitro-phénol 69,849 : Total 100.

En 1906, R. Kremann et O. Rodinis (83) étudient les points de fusion d'un mélange d'urée et de chacun des 3 nitrophénols.

1° *Urée et Ortho-nitrophénol*.

Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange 0 ; 4,9 ; 34,1 ; 49,3 ; 61,3 ; 69 ; 70,3 ; 74,4 ; 74,6 ; 81,7 ; 84,5 ; 86,5 ; 89,1 ; 98,6 ; 99,2 ; 100.

Points de fusion correspondants 45 ; 124 ; 126 ; 126 ; 126 ; 126 ; 124,8 ; 124,5 ; 124,5 ; 124,5 ; 124,5 ; 124,7 ; 125 ; 126 ; 128 ; 131,5.

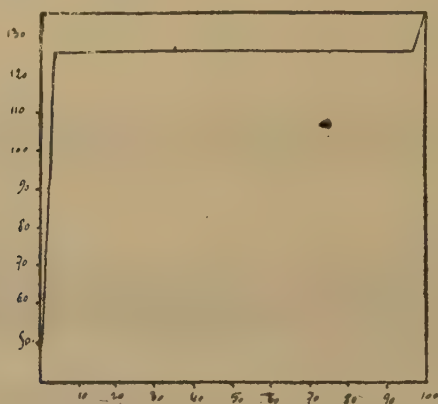
Soit un système de coordonnées rectangulaires. Portons en abscisses le pourcentage moléculaire de l'urée et en ordonnées les points de fusion. Nous obtenons le diagramme 6.

Ce schéma montre qu'il n'existe pas de composé défini d'urée et d'ortho-nitrophénol.

3 mol. d'urée environ peuvent se dissoudre dans 97 mol. d'ortho-nitrophénol. De même 1,5 mol. d'ortho-nitrophénol peuvent se dissoudre dans 98,5 mol. d'urée. Tous les autres mélanges présentent 2 phases liquides :

solution saturée d'urée dans l'ortho-nitrophénol et solution saturée d'ortho-nitrophénol dans l'urée. En ce qui concerne la première, des cristaux d'urée s'en séparent à la température constante de 125° environ : en ce qui concerne la seconde, sa quantité diminue par addition d'urée.

Points de fusion.



Nombre de mol. d'urée dans 100 mol. de mélange.

Diagramme 6

La théorie exige un point d'eutexie entre les compositions 0 et 2,4 mol. d'urée pour cent. Ce point a été représenté par extrapolation : on ne peut, en effet, le déterminer expérimentalement, car il correspond à une composition trop voisine de celle de l'ortho-nitrophénol pur.

2° Urée et Méta-nitrophénol.

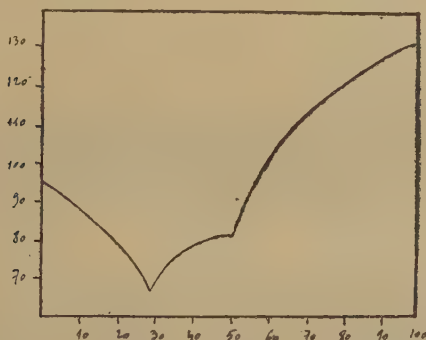
Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange 0 ; 8,4 ; 13,7 ; 20,2 ; 26,9 ; 34,3 ; 37,9 ; 42,9 ; 46,5 ; 48,4 ; 50,9 ; 54,3 ; 57,3 ; 61,6 ; 68 ; 68,1 ; 71,4 ; 75,8 ; 80,4 ; 84,6 ; 89,8 ; 93,3 ; 97,7 ; 100.

Points de fusion correspondants : 95 ; 89,5 ; 85,5 ; 79,5 ; 71 ; 74 ; 77 ; 80 ; 80,5 ; 80,5 ; 80,5 ; 88 ; 95 ; 103 ; 111 ; 108,5 ; 112 ; 116 ; 120 ; 122 ; 125 ; 127 ; 129,8 ; 132.

On déduit de là le diagramme 7.

La courbe du milieu révèle l'existence d'un composé 50 mol. Urée + 50 mol. Méta-nitrophénol (total 100 mol.), autrement dit d'un composé 1 mol. Urée + 1 mol. Méta-nitrophénol, qui n'est autre que le produit dont nous avons donné la composition au début de ce paragraphe. Ce composé fond à 80°5.

Points de fusion.



Nombre de mol. d'urée dans 100 mol. de mélange.

Diagramme 7

3° Urée et Para-nitrophénol.

Nombre de molécules d'urée dans 100 molécules de mélange 0 ; 3,1 ; 8 ; 13 ; 17,3 ; 22,8 ; 27,9 ; 30,3 ; 31,7 ; 34,7 ; 38,7 ; 43,3 ; 46,8 ; 54 ; 60 ; 77,5 ; 78,9 ; 80,7 ; 84 ; 87,4 ; 90,1 ; 94,7 ; 98,7 ; 100.

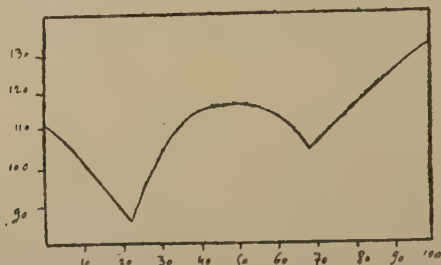
Points de fusion correspondants : 111,8 ; 108 ; 104 ; 98 ; 92,5 ; 89,5 ; 99 ; 102 ; 106,5 ; 110 ; 113,5 ; 115 ; 116 ; 116 ; 113,5 ; 106 ; 114 ; 117 ; 119 ; 122 ; 123,8 ; 127 ; 130 ; 131,5.

On déduit de là le diagramme 8.

La courbe du milieu révèle l'existence d'un composé 50 mol. Urée + 50 mol. Para-nitrophénol (total 100 mol.), autrement dit d'un composé 1 mol. Urée + 1 mol. Para-nitrophénol, qui n'est autre que le pro-

duit dont nous avons donné la composition au début de ce paragraphe. Ce composé fond à 116°.

Points de fusion.



Nombre de mol. d'urée dans 100 mol. de mélange.

Diagramme 8

43° PICRATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH})$. —

Composition moléculaire : C 84, H 7, N 70, O 128 : Total 289, ou Urée 60, Acide picrique 229 : Total 289. —

Composition centésimale : C 29,066, H 2,422, N 24,221, O 44,291 : Total 100, ou Urée 20,761, Acide picrique 79,239 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) mentionne ce qui suit : Si on dissout l'acide nitrophénique et l'urée en quantités équivalentes, l'acide cristallise très rapidement : la liqueur mère, colorée en jaune, renferme de l'urée. — Si on dissout les substances de façon que l'urée soit en excès, il cristallise d'abord de l'urée : la liqueur mère contient l'acide, qui se dépose ultérieurement souillé d'urée.

En 1858, Carey Lea (103) déclare qu'une solution d'urée et d'acide picrique fournit du picrate d'urée en belles aiguilles jaunes, groupées en éventail, et inaltérables à l'air. — Ni formule, ni analyse.

En 1885, Alois Smolka (104) mélange une solution alcoolique contenant 1 mol. d'urée avec une solution alcoolique contenant 1 mol. d'acide picrique. Il soumet à l'évaporation et obtient de fines aiguilles cristallines

jaunes, qu'il fait recristalliser au sein de l'alcool à 95 et qu'il dessèche dans le vide.

Ces aiguilles qui, vues en masse, possèdent un éclat soyeux et un reflet violet, ont pour formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH})$. Analyse [Trouvé : C 28,82, H 2,65, N 24,63].

Il existe donc bien un picrate d'urée ; seulement, pour l'obtenir, il faut effectuer la cristallisation au sein de l'alcool : si on opère au sein de l'eau, on n'obtient que les deux composants.

Le picrate d'urée fond à 142° en une liqueur brune : il se décompose en même temps.

Ce sel est très soluble dans l'alcool.

100 p. d'alcool à 95 en dissolvent, à 18°, 6,103 p.

1 p. de sel se dissout, à 18°, dans 16,385 p. d'alcool à 95.

Si on dissout dans l'alcool 1 mol. d'urée et 2 mol. d'acide picrique, puis qu'on fasse évaporer, il se dépose : d'abord, des aiguilles jaunes, agglomérées en barbes de plume, qui sont de l'acide picrique pur $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH})$ [*Composition moléculaire* : C 72, H 3, N 42, O 112 : Total 229. — *Composition centésimale* : C 31,441, H 1,310, N 18,341, O 48,908 : Total 100. — Trouvé N 18,46] ensuite, des aiguilles plus fines, à reflet violet, qui sont du picrate d'urée : Trouvé N 24,62].

Le sel est plus difficilement soluble dans l'eau que dans l'alcool : en effet, 1 p. se dissout, à 18°, dans 54 p. d'eau. — Par évaporation de la solution, il se dépose : d'abord de l'acide picrique, puis des aiguilles d'urée. — Le picrate d'urée se décompose donc par l'eau. Le sel se dissout également dans l'éther, mais très difficilement.

En 1908, Jean-Auguste-Léon Lescœur (105) indique les faits suivants.

Le picrate d'urée fond à 146-149°. Chauffé à température plus élevée, il détone violemment.

Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans

l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, insoluble dans la benzine.

L'eau le dissocie de telle façon que sa solution se comporte comme si elle renfermait de l'acide pierique, que l'on peut neutraliser par la potasse jusqu'à virage de la phénolphthaléine $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH}) + \text{KOH} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OK}) + \text{H}^2\text{O}$ (le picrate de potassium est neutre, car en présence de phénolphthaléine, l'addition d'une goutte de potasse fait aussitôt virer au rouge cet indicateur).

Même réaction, en remplaçant la potasse par le carbonate ou le bicarbonate de potassium : il y a, en plus, mise en liberté de gaz carbonique.

Avec l'acide nitrique, on a $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH}) + \text{NO}^3\text{H} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NO}^3\text{H} + \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH})$.

Avec HCl , à chaud, on a $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH}) + \text{HCl} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{HCl} + \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH})$. — En prolongeant le traitement, on a : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH}) + \text{H}^2\text{O} + \text{HCl} = \text{CO}^2 + \text{NH}^4\text{Cl} + \text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{ONH}^4)$.

44° PICRATES DOUBLES D'URÉE ET DE POTASSIUM. — En 1908, Jean-Auguste-Léon Lescœur (105) admet, très à la légère, qu'il existe de multiples picrates doubles. Il affirme les faits suivants, sans les démontrer :

1 mol. de Picrate de potassium + 1 mol. de Picrate d'urée donneraient le sel cristallisé (3 mol. de Picrate de Potassium + 1 mol. Picrate d'urée) ;

1 mol. de Picrate de potassium + 1,5 à 1,7 mol. de Picrate d'urée donneraient le sel cristallisé (1 mol. de Picrate de potassium + 1 mol. de Picrate d'urée) ;

1 mol. de Picrate de potassium + 2 à 3 mol. de Picrate d'urée donneraient le sel cristallisé (1 mol. de Picrate de potassium + 2 mol. de Picrate d'urée) ;

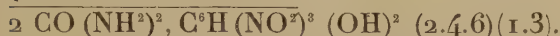
1 mol. de Picrate de potassium + 3 à 10 mol. de Picrate d'urée donneraient le sel cristallisé (1 mol. de Picrate de potassium + 3 mol. de Picrate d'urée).

Tous ces sels doubles sont partiellement dissociés par l'eau.

Chose remarquable : si l'on mélange de l'acide pierique, de l'urée et du chlorure de potassium, on n'obtient aucun sel double. Il cristallise d'abord du picrate de potassium pur, ensuite du picrate d'urée.

45° PICRATES DOUBLES D'URÉE ET D'AMMONIUM. — En 1908, Jean-Auguste-Léon Lescœur (105) admet hypothétiquement l'existence de ces sels doubles.

46° OXYPICRATE D'URÉE :



Composition moléculaire : C 96, H 11, N 98, O 160 .:

Total 365 ou Urée 120, Acide oxypierique 245 :

Total 365. — *Composition centésimale :* C 26,301,

H 3,014, N 26,849 O 43,836 : Total 100 ou Urée 32,877,

Acide oxypierique 67,123 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare qu'une solution bouillante de 2 parties d'urée et 1 partie d'acide oxypierique (acide styphnique ou trinitrorésorcine) abandonne, par refroidissement, de très beaux cristaux jaunes, (aiguilles ou lamelles) d'oxypicrate d'urée de formule $4 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, [\text{C}^6\text{H (NO}^2\text{)}^3 (\text{OH})]^2\text{O}$. [*Composition moléculaire :* C 192, H 20, N 196, O 304 : Total 712. — *Composition centésimale :* C 26,966, H 2,809, N 27,528, O 42,697 : Total 100. — Trouvé N 27,07]. Avec nos idées actuelles, il convient d'ajouter H^2O , de diviser le tout par 2 et d'écrire $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{C}^6\text{H (NO}^2\text{)}^3 (\text{OH})^2$.

Ces cristaux ne perdent pas de poids à 100°. Ils fondent facilement. Ils ne détonent pas par une chaleur brusque. Chauffés dans un tube, ils donnent un sublimé blanc cristallin et il se dégage de l'ammoniaque.

47° GLYCOCOLLATE (OU AMINO-ACÉTATE) D'URÉE :



Composition moléculaire : C 36, H 9, N 42, O 48 :

Total 135 ou Urée 60, Glycocolle 75 : Total 135. — *Compo-*

sition centésimale : C 26,667, H 6,667, N 31,111, O 35,555 : Total 100 ou Urée 44,444, Glycocolle 55,556 : Total 100.

En 1893, Camille Matignon (67 et 87) dit : « Je suis arrivé à obtenir ce sel en gros cristaux brillants, de forme tout à fait caractéristique.

Je dissous le glycocolle dans une solution d'urée en excès et fais cristalliser la solution sur acide sulfurique : il se forme progressivement de gros cristaux transparents, réunis par groupe de quatre en donnant une croix grecque : un dosage d'N m'a montré que ce sel était anhydre [Trouvé : N 31,15].

La dissociation de ce sel dans l'eau est complète, car l'union du glycocolle et de l'urée ne donne lieu à aucun dégagement de chaleur sensible : la dissolution se complique donc de sa décomposition : j'ai trouvé, à 12°, (1/32 mol. = 1 litre), — 6°,4.

On en déduit :

$\text{CO}(\text{NH}^2)^2 \text{ sol.} + \text{CH}^2\text{NH}^2.\text{COOH sol.} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{CH}^2\text{NH}^2.\text{COOH sol.} + 0,8 \text{ cal.}$ La petitesse de la chaleur dégagée dans la formation de l'amino-acétate d'urée s'explique par la faiblesse de la fonction acide du glycocolle.

48° ASPARTATE D'URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (59) ne parvient pas à combiner l'urée à l'acide aspartique $\text{COOH} - \text{CH}^2 - \text{CH.NH}^2 - \text{COOH}$.

49° HIPPURATE D'URÉE. — L'acide hippurique, comme on sait, est le benzoyl glycocolle $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CO.NH.CH}^2 - \text{COOH}$.

En 1839, Cap et Henry (54) admettent que l'urine des ruminants contient l'urée à l'état d'hippurate.

De même Rodolphe Brandes (106) admet que l'urine de l'éléphant renferme de l'hippurate d'urée.

En 1842 J. Pelouze (47) proteste énergiquement. Il dit :

« 1° J'ai constaté que lorsqu'on dissout dans l'eau l'acide hippurique et qu'on le mêle à l'urée dans les

proportions de molécule à molécule, l'acide hippurique se sépare le premier, à l'état de pureté, de la dissolution aqueuse, tandis que l'urée se concentre dans l'eau mère où on la retrouve à l'état de liberté. Lorsqu'on porte à l'ébullition le mélange équimoléculaire d'acide hippurique et d'urée, une partie de cette dernière se décompose en carbonate d'ammoniaque et cette circonstance est en quelque sorte une nouvelle confirmation de la non-production de l'hippurate d'urée ;

» 2° J'ajouterai que la double décomposition de l'hippurate de chaux et de l'oxalate d'urée ne fournit que des mélanges équimoléculaires d'urée et d'acide hippurique. »

En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas davantage à combiner l'urée à l'acide hippurique.

En 1857, V. Dessaignes (89) dit : « 1° L'urée et l'acide hippurique, dissous dans l'eau, ne se combinent pas ;

» 2° L'acide hippurique se dissout facilement dans l'urée en fusion. Le mélange, dissous à chaud dans l'alcool absolu, a produit des cristaux lamelleux, qui, pressés dans du papier, se sont dissous entièrement dans l'eau. Le lendemain, de l'acide hippurique avait cristallisé dans la liqueur, qui contenait d'ailleurs de l'urée en dissolution. »

50° PARANITROHIPPURATE D'URÉE :

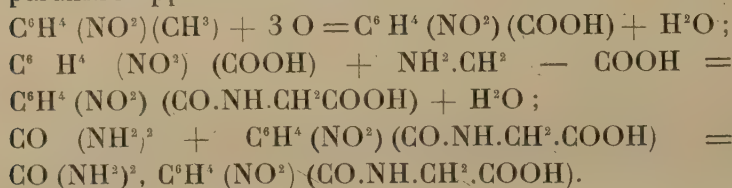
$\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2) (\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}^2.\text{COOH}).$

Composition moléculaire : C 120, H 12, N 56, O 96 : Total 284, ou Urée 60, Acide paranitrohippurique 224 : Total 284. — *Composition centésimale* : C 42,254, H 4, 225, N 19,718, O 33,803 : Total 100, ou Urée 21,127, Acide paranitrohippurique 78,873 : Total 100.

En 1848, Wohler et Frerichs (107) montrent que, dans l'organisme, l'aldéhyde benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CHO}$ se transforme, par oxydation, en acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5.\text{COOH}$.

En 1850, Bertagnini (108) montre que, dans l'organisme, l'acide nitro-benzoïque $C^6H^4(NO^2) - COOH$ se transforme, par combinaison avec le glyocolle, en acide nitrohippurique.

En 1874, M. Jaffé (109) trouve que, dans l'organisme, le paranitrotoluène s'oxyde et s'élimine à l'état de paranitrohippurate d'urée :



Analyse [Trouvé : C 42,64, 42,46, 42,64, H 4,48, 4,4, N 19,81, 20,3].

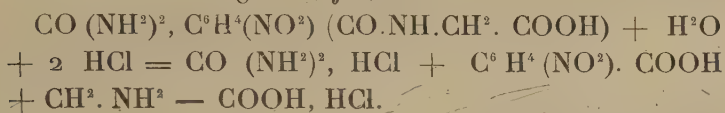
Lorsqu'on mélange des quantités sensiblement équivalentes d'acide paranitrohippurique et d'urée, en solutions moyennement concentrées, la liqueur se concrète presque aussitôt en une bouillie de petites feuilles cristallines de paranitrohippurate d'urée.

Ce sel se présente en lamelles incolores, d'éclat faiblement nacré. Comme il est anhydre, on peut le sécher à 130° et même au-dessus, sans perte de poids. Il fond à 179-180° en un liquide brunâtre qui, par refroidissement, ne reprend pas l'état solide : il y a en même temps dégagement gazeux. Chauffé plus énergiquement, le sel donne des gouttes huileuses jaune rouge, émet des vapeurs sentant l'ammoniaque, puis des vapeurs ayant une odeur intense d'essence d'amandes amères : il reste un résidu charbonneux.

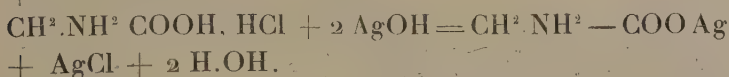
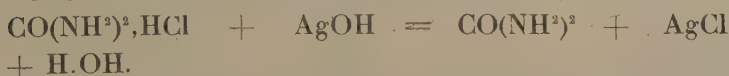
Les cristaux sont facilement solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther absolu. — La solution a une réaction fortement acide.

Lorsqu'au réfrigérant ascendant, on fait bouillir du p. nitrohippurate d'urée et une solution d'HCl moyennement concentrée, la liqueur se trouble assez rapide-

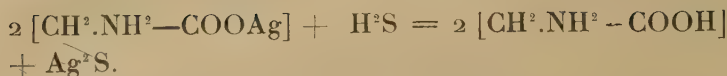
ment : il se dépose des cristaux dont la quantité s'accroît avec la durée de l'ébullition : au bout d'une heure environ, la transformation est complète. Ces cristaux, recueillis après refroidissement, présentent les caractères de l'acide p. nitrobenzoïque $C^6H^4(NO^2) - COOH$ [*Composition moléculaire* : C 84, H 5, N 14, O 64 : Total 167. — *Composition centésimale* : C 50,300, H 2,994, N 8,383, O 38,323 : Total 100. — Trouvé : C 49,75, H 3,32]. Ce sont de petites feuilles, légèrement jaunâtres, fondant à $231-232^{\circ}$ qui, modérément chauffées, se subliment en aiguilles jaunes.



On filtre la liqueur acide, on évapore à siccité au bain-marie, on épuise le résidu par l'alcool, on évapore la liqueur alcoolique, on dissout le nouveau résidu dans l'eau et on fait bouillir la solution avec de l'oxyde d'argent. On filtre pour séparer AgCl, et on traite le filtrat par l'alcool ; on obtient ainsi un précipité blanc, cristallin, constitué par des feuilles et des tablettes microscopiques, que l'on purifie par dissolution dans l'eau et reprécipitation par l'alcool. Il s'agit ici de glycocolle argentique $CH^2NH^2 - COOAg$ [*Composition moléculaire* : C 24, H 4, N 14, Ag 108, O 32 : Total 182. — *Composition centésimale* : C 13,187, H 2,197, N 7,692, Ag 59,341, O 17,583 : Total 100. — Trouvé : Ag 58,86].



On traite le glycocolle argentique par l'hydrogène sulfuré ; on filtre pour éliminer le sulfure d'argent : le filtrat abandonne, par évaporation, des cristaux de glycocolle.



Ces cristaux donnent avec l'hydrate cuivrique un composé soluble dans l'eau et précipitable par l'alcool en aiguilles bleues : ce composé est le glycocollate cuivrique $(\text{CH}^2.\text{NH}^2-\text{COO})^2 \text{Cu}, \text{H}^2\text{O}$.

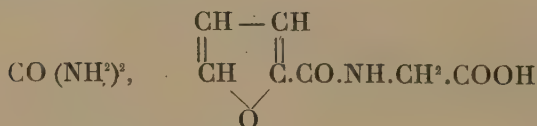
On traite par H^2S la liqueur alcoolique d'où on a séparé le glycocolle argentique. On évapore à siccité, on reprend par l'alcool : la solution laisse cristalliser de l'urée

D'autre part, on dissout dans l'eau le para-nitrohippurate d'urée, on additionne de carbonate de baryte jusqu'à neutralisation, on évapore à siccité, on épuise par l'alcool. La liqueur fournit, par évaporation, des cristaux d'urée.

En 1887, N. Sieber et A. Smirnow (110) déclarent que l'aldéhyde para-nitrobenzoïque $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2)-\text{CHO}$ donne, dans l'organisme, 80 o/o de son poids de para-nitrohippurate d'urée.

L'urine recueillie, concentrée, filtrée, évaporée à consistance sirupeuse, est traitée par l'alcool : la solution alcoolique, filtrée et évaporée, fournit, par addition d' HCl , un dépôt cristallin du corps en question.

51° PYROMUCYLGLYCOCOLLATE D'URÉE. — Ce sel a pour formule :



Composition moléculaire : C 96, H 11, N 42, O 80 : Total 229 ou Urée 60, Pyromucylglycocolle 169 : Total 229 — *Composition centésimale :* C 41,921, H 4,803, N 18,341, O 34,935 : Total 100 ou Urée 26,201, Pyromucylglycocolle 73,799 : Total 100.

En 1887, M. Jaffé et Rud. Cohn (111) donnent les renseignements suivants :

Ce sel se rencontre en grande quantité dans l'urine des chiens nourris avec de la viande.

Comme il est peu soluble dans l'éther, on le dissout dans ce véhicule : il se dépose par concentration modérée de la liqueur.

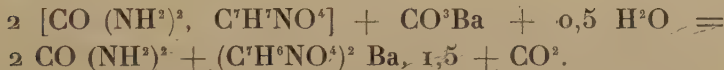
Le mieux, pour le purifier, est de le dissoudre dans un peu d'alcool absolu et d'ajouter un excès de benzine : il cristallise alors graduellement en touffes délicates d'aiguilles incolores.

Analyse [Trouvé C 41,8, H 5,28, N 18,75, 18,18].

Ce sel fond à 120° : à température plus élevée, il se décompose.

Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, difficilement soluble dans l'éther.

Lorsqu'on chauffe sa solution avec du carbonate de baryte, il se forme de l'urée, du pyromucylglycocolate de baryte et du gaz carbonique :



Analyse du sel de baryum [*Composition moléculaire* : C 168, H 15, N 28, Ba 137,5, O 152 : Total 500,5 ou Sel anhydre 473,5, Eau 27 : Total 500,5. — *Composition centésimale* : C 33,566, H 2,997, N 5,594 Ba 27,473. O 30,370 : Total 100 ou Sel anhydre 94,605, Eau 5,395 : Total 100. — Trouvé : Ba 27,04, Eau 5,3].

On peut extraire l'urée, à l'état de pureté, par évaporation de la solution, épuisement à l'alcool, et cristallisation au sein de ce véhicule.

52° CYANACÉTATE D'URÉE :



Composition moléculaire : C 84, H 10, N 56, O 80 : Total 230, ou Urée 60, Acide cyanacétique 170 : Total 230. — *Composition centésimale* : C 36,522, H 4,348, N 24,348, O 34,782 : Total 100, ou Urée 26,087, Acide cyanacétique 73,913 : Total 100.

En 1908, Fritz Baum (88) expose ce qui suit :

1° On fond des quantités équimoléculaires d'acide cyanacétique et d'urée. On dissout la masse fondue dans l'alcool absolu et on ajoute de l'éther. Il se dépose de l'urée. Par évaporation lente, le filtrat donne des cristaux du sel $\text{CO}(\text{NH}^2)_2, 2 (\text{CN}.\text{CH}^2.\text{COOH})$.

2° On fond 2 mol. d'acide cyanacétique et 1 mol. d'urée. On obtient d'emblée le sel en question, sous forme de jolis cristaux que l'on peut faire recristalliser dans l'alcool par addition d'éther, ou dans le chloroforme par addition d'acétone.

Le titrage avec une lessive alcaline N/10 montre que le sel renferme bien 2 mol. d'acide.

Point de fusion du composé : $94-95^\circ$.

3° On mélange 2,1 gr. de cyanamide et 4,3 gr. d'acide cyanacétique, ce qui entraîne un refroidissement notable et une liquéfaction. On dissout la masse dans 18 gr. d'éther anhydre : on obtient une liqueur claire.

Au bout de 24 heures, il se dépose des cristaux A, qui, après lavage à l'éther et dessiccation sur brique poreuse, pèsent 1,65 gr. Ils se ramollissent à 88° et fondent à $93-95^\circ$.

Le filtrat, concentré, donne 1,35 gr. de cristaux B, fondant à $81-85^\circ$.

La dernière liqueur mère, évaporée, fournit un résidu qui, repris par l'éther, abandonne, sur brique poreuse, 1,47 gr. de cristaux C, se ramollissant à 83° , et fondant à $93-95^\circ$.

On fait recristalliser les cristaux A dans le chloroforme, par addition d'acétone $2\text{CNNH}^2 + 2\text{CNCH}^2.\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)_2, 2 (\text{CNCH}^2.\text{COOH}) + \text{CO}(\text{NH}^2)_2$
 $[84 + 170 + 36 = 230 + 60 \text{ d'où } 2,1 + 4,25 + 0,9 = 5,75 + 1,5 - \text{Obtenu : Sel } 1,65 + 1,35 + 1,47 = 4,47].$

En traitant par la soude, on a la réaction suivante :

$\text{CO}(\text{NH}^2)_2, 2 (\text{CNCH}^2.\text{COOH}) + 2 \text{NaOH} = \text{CO}(\text{NH}^2)_2,$

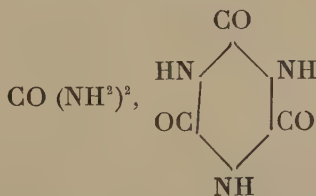
$+ 2 (\text{CNCH}^2.\text{COONa}) + 2 \text{H}^2\text{O}$. 2 mol. de NaOH, soit 2 litres = 2000 cm^3 de NaOH N ou 20.000 cm^3 de NaOH N/10 neutralisent 1 mol. de sel (230 gr.). 1 cm^3 de NaOH N/10 neutralise 0,0115 gr. de sel. — Trouvé : 1 cm^3 de NaOH N/10 neutralise 0,01153 de cristaux A, 0,0123 de cristaux B et 0,0118 de cristaux C.

53° ISOCYANATE D'URÉE (appelé improprement CYANATE). — Ce sel n'existe pas.

En 1862, Finckh (112) constate que lorsqu'on fait agir des vapeurs de CONH sur l'urée en fusion, on obtient de l'isocyanurate d'urée et du biuret. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 3 \text{CONH} \rightleftharpoons \text{CO}(\text{NH}^2)^2, (\text{CONH})^3$; $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{CONH} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{CONH} = \text{H}^2\text{N}$. $\text{CO}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}^2$ — Le biuret est isomère de l'isocyanate d'urée.

En 1879, Drechsel (178) aboutit aux mêmes conclusions. Voir Chapitre III, Titre XVIII.

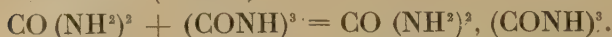
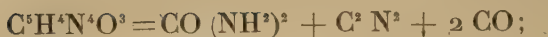
54° ISOCYANURATE D'URÉE (appelé improprement CYANURATE).



Composition moléculaire : C 48, H 7, N 70, O 64 : Total 189, ou Urée 60, Acide isocyanurique 129 : Total 189. — *Composition centésimale* : C 25,397, H 3,704 N 37,037, O 33,862 : Total 100, ou Urée 31,746, Acide isocyanurique 68,254 : Total 100.

En 1830, F. Kodweiss (113) obtient ce composé : 1° par distillation de l'acide urique; 2° par ébullition d'une solution saturée d'urée avec de l'acide isocyanurique. — Ni analyse, ni formule.

En ce qui concerne le premier mode d'obtention, nous pouvons admettre, pour fixer les idées :



En 1848, G. Wiedemann (65) faisant agir l'acide isocyanurique sur l'urée, obtient l'isocyanurate d'urée en aiguilles fragiles.

Il lui attribue la formule $C^4H^7N^5O^4$ que nous écrivons aujourd'hui $CO(NH^2)^2, (CONH)^3$: sa composition n'est donc pas celle du biuret.

En 1858, Weltzien (114) effectue l'opération suivante :

On mélange, dans un ballon, des quantités équivalentes d'urée et d'anhydride phosphorique. On met le ballon en communication avec plusieurs tubes en U, placés dans des mélanges réfrigérants : on chauffe doucement. Ordinairement, la réaction commence vers 40° et la température s'élève rapidement à 130 ou 150° . De l'acide isocyanique se condense dans le premier tube, de la cyamélide se dépose dans le second. Une certaine quantité d'anhydride carbonique se dégage, emportant des vapeurs piquantes d'acide isocyanique.

Il se forme en même temps une petite quantité d'une substance ressemblant beaucoup à l'acide isocyanurique.

Il se produit également de l'ammélide (mono imide isocyanurique). Un O est remplacé par un NH).

On a $CO(NH^2)^2 = CONNH^4 = CONH + NH^3$, puis $3CONH = (CO.NH)^3$ (acide isocyanurique) ou $3(CONH) = (O - C = NH)^3$ (cyamélide).

D'autre part $3CO(NH^2)^2 = C^3H^4N^4O^2$ (ammélide) $+ 2NH^3 + H^2O$ ou encore $4CO(NH^2)^2 = C^3H^4N^4O^2 + 4NH^3 + CO^2$

Enfin $P^2O^5 + 3H^2O + 2NH^3 = 2PO^4H^2NH^4$

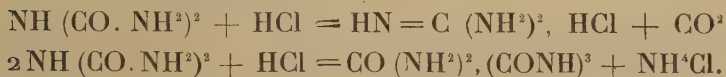
En 1862, C. Finckh (112) donne les indications suivantes :

1^o Action du gaz HCl sur le biuret desséché à 120° ,

a) A température ordinaire, HCl n'est pas absorbé.

b) A 100°, HCl est absorbé lentement. Il y a formation du chlorhydrate de biuret $2(\text{H}^2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2)$, HCl.

c) A 160-170°, le biuret se ramollit et se décompose suivant les 2 équations



Il se produit une masse boursofflée, blanc jaunâtre, partiellement soluble dans l'eau froide, et totalement soluble dans l'eau chaude. On évapore à siccité.

On épuise par l'eau froide et on évapore à siccité. On recommence cette opération plusieurs fois. On obtient ainsi, à l'état pur, la portion de la masse qui est soluble dans l'eau froide.

On traite cette portion sèche par l'alcool absolu qui dissout le chlorhydrate de guanidine et non le chlorhydrate d'ammoniaque.

Par évaporation de la solution alcoolique, il reste un résidu sirupeux, qui devient cristallin par refroidissement. On le reprend par l'eau, on le traite par le chlorure de platine, d'où formation de chloroplatinate de guanidine et d'un peu de chloroplatinate d'ammoniaque. On sépare ce dernier par le filtre. On laisse le filtrat, pendant plusieurs jours, dans un dessiccateur à acide sulfurique: il se sépare des cristaux de chloroplatinate de guanidine et des cristaux de chloroplatinate d'ammoniaque. On les sépare au moyen de la pince. On dissout dans l'eau le chloroplatinate de guanidine, on traite par l'hydrogène sulfuré pour éliminer le platine, puis par l'oxyde d'argent fraîchement précipité pour éliminer l'acide chlorhydrique. Le filtrat présente une réaction fortement alcaline et abandonne, par évaporation lente, de longs cristaux prismatiques de carbonate de guanidine $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}^2)^2, \text{CO}(\text{OH})^2$.

La portion de la masse, insoluble dans l'eau froide, est constituée par de l'isocyanurate d'urée.

Analyse [Trouvé : C 25,57, 25,78, H 3,85, 3,97, N 37,07].

2^o Action de l'acide isocyanurique sur l'urée (Méthode de Kodweiss). On reproduit l'isocyanurate d'urée.

3^o Action de l'acide isocyanique sur l'urée.

Dans un tube à combustion, on chauffe de l'acide isocyanurique desséché ; il se forme des vapeurs d'acide isocyanique que l'on dirige sur de l'urée en fusion. La masse s'échauffe fortement : en conséquence, l'urée se maintient fondue sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la chaleur. On continue à amener les vapeurs jusqu'à ce qu'elles cessent d'être absorbées et que la masse ait pris une consistance solide. Cette masse est facilement soluble dans l'eau chaude. Par refroidissement, il se sépare des cristaux d'isocyanurate d'urée : la solution renferme en outre un peu de biuret.

En 1864, Weltzien (115), rappelant ses travaux de 1858, déclare que la substance qu'il a signalée comme ressemblant à l'acide isocyanurique n'est autre chose que de l'isocyanurate d'urée.

Analyse [Trouvé : C 25,86, H 3,81, N 36,92.]

La solution de ce sel, traitée par un acide, donne de l'acide isocyanurique qui se sépare. — Traitée par le sulfate de cuivre ammoniacal, elle donne un précipité violet améthyste d'isocyanurate de cupro-ammonium $(\text{CO})^0 (\text{NH})^2 (\text{N}^2 \text{Cu}) (\text{NNH}^4)^2$.

En 1864, Voit (115) donne les constantes cristallographiques du sel. Les cristaux sont petits et ont des facettes très inégales. Ils appartiennent au système monoclinique.

Rapport des axes $a : b : c = 0,9639 : 1 : 1,438$.

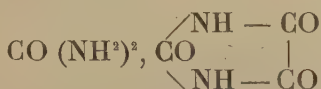
En 1864, Weltzien (116) ajoute que, dans l'action de l'anhydride phosphorique sur l'urée, il a observé la for-

mation de cristaux d'acide isocyanurique hydraté $(\text{CONH})^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$.

En 1881, J. Herzig (117) déclare que l'isocyanurate d'urée, chauffé à 160° , en présence d'eau de baryte, dégage 2 atomes d'azote sous forme d'ammoniaque.

En 1888, Ad. Claus et O. Putensen (118) apportent une petite contribution à la question.

55° PARABANATE D'URÉE:



Composition moléculaire : C 48, H 6, N 56, O 64 : Total 174, ou Urée 60, Acide parabanique 114 : Total 174.
— *Composition centésimale* : C 27,586, H 3,448, N 32,184, O 36,782 : Total 100, ou Urée 34,483, Acide parabanique 65,517 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) déclare qu'une solution bouillante contenant 1 p. d'acide parabanique (oxalyl-urée) et 1,5 p. d'urée, abandonne, par refroidissement, des cristaux de parabanate d'urée.

Analyse du sel séché à 100° et devenu légèrement rosé [Trouvé : C 27,32, H 3,74, N 31,88, 31,73].

Prismes plans, groupés concentriquement.

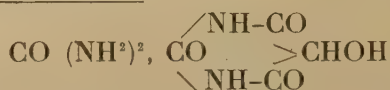
Chauffés dans un tube, ils fondent ; la masse brunit, il se dégage une odeur piquante, amère : il y a formation d'un sublimé cristallin. On n'observe aucun dégagement d'ammoniaque.

Les cristaux sont difficilement solubles dans l'eau froide. Ils se dissolvent dans l'alcool bouillant.

En 1865, J. Loschmidt (96) donne les constantes cristallographiques de ce sel.

Tablettes cassantes, à 4 faces. Système rhombique.

Rapport des axes : a (Brachydiagonale) : b : c (axe principal) = 0,7888 : 1 : 0,98613.

56° DIALURATE D'URÉE

Composition moléculaire. — C 60, H 8, N 56, O 80 : Total 204 ou Urée 60, Acide dialurique 144 : Total 204.
— Composition centésimale : C 29,412, H 3,921, N 27, 451, O 39,216 : Total 100 ou Urée 29,412, Acide dialurique 70,588 : Total 100.

En 1873, E. Mulder (119) prépare de l'acide dialurique en faisant agir le chlorure de zinc sur 7 parties d'alloxane.
 $\text{CO (NH.CO)}^2 \text{C (OH)}^2 + \text{H}^2 = \text{CO (NH — CO)}^2 \text{CHOH} + \text{H.OH}.$

On dissout le produit dans l'eau, à l'aide d'une douce chaleur. On ajoute 3 parties d'urée. On introduit la liqueur dans un flacon, que l'on finit de remplir avec de l'eau et que l'on bouche hermétiquement, puis on abandonne au repos. Il se dépose bientôt du dialurate d'urée, cristallisé en étoiles.

Analyse du sel desséché dans un dessiccateur : Trouvé : C 29,9, H 4,3, N 27,4.

Le dialurate d'urée est stable à l'air : l'acide dialurique ne s'y transforme pas en alloxantine.

Chauffé à 160°, le sel ne perd pas d'eau et ne donne pas d'acide urique, bien qu'il ait la formule de cet acide, augmentée de 2 molécules d'eau.

Le dialurate d'urée est peu soluble dans l'eau, mais plus soluble néanmoins que le dialurate d'ammoniaque.

La solution aqueuse a une réaction acide. — Elle donne une jolie coloration bleue avec le perchlorure de fer et l'ammoniaque. — Chauffée avec un excès de carbonate d'ammoniaque, elle donne à peine une coloration rouge : le composé est donc à peu près, sinon complètement, exempt d'alloxantine.

57° ALLOXANE ET URÉE. — En 1856, H. Hlasiwetz (79) ne parvient pas à combiner l'urée avec l'alloxane $\text{CO}(\text{NH}.\text{CO})^2\text{C}(\text{OH})^2$.

58° URATE D'URÉE. — En 1839, Capet et Henry (54) admettent que les excréments des oiseaux et des reptiles renferment l'urée combinée avec l'acide urique $\text{C}^3\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^3$.

En 1842, J. Pelouze (57) : dit « Cette assertion est sans fondement. Lorsqu'on dissout dans l'eau l'acide urique, et qu'on le mêle à l'urée dans les proportions de molécule à molécule, l'acide urique se sépare le premier, à l'état de pureté, de la solution aqueuse, tandis que l'urée se concentre dans l'eau mère où on la retrouve à l'état de liberté. »

59° ALLOXANTINE ET URÉE. — Formule : $4 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, [\text{CO}(\text{NH}.\text{CO})^2\text{C}(\text{OH}) - (\text{HO})\text{C}(\text{CO}.\text{NH})^2\text{CO}, 2\text{H}^2\text{O}] \text{H}^2\text{O}$. *Composition moléculaire* : C 144, H 28, N 168, O 240 : Total 580 ou Urée 240, Alloxantine hydratée 322, Eau 18 : Total 580. — *Composition centésimale* C 24,828, H 4,828, N 28,965, O 41,379 : Total 100 ou Urée 41,379, Alloxantine hydratée 55,517, Eau 3,104 : Total 100.

En 1856, H. Hlasiwetz (79) dissout séparément à chaud 1 p. d'alloxantine et 2 p. d'urée, mélange les liqueurs et obtient rapidement, par refoidissement, de petits cristaux plats, brillants, du composé en question. Si on chauffe la liqueur, elle devient rouge rose. Le sel, exposé à l'air, rougit déjà à environ 30° : on doit par suite le dessécher dans le vide pneumatique.

Analyse [Trouvé N 29,03],

Chauffés dans un tube, les cristaux décrépitent, deviennent rouge pourpre, puis brun et dégagent de l'acide prussique.

Chauffés avec de l'alcool, les cristaux deviennent mats, mais ne se dissolvent pas.

La solution aqueuse a une réaction acide. — Elle se comporte comme une solution d'alloxantine vis-à-vis de

l'eau de baryte, du chlorure d'ammonium, du nitrate d'argent.

En 1873, E. Mulder (119) déclare que l'alloxantine ne paraît pas se combiner à l'urée.

En 1874, E. Mulder (119 *bis*) confirme le fait.

En 1906, Richard Mœhlau et Hans Litter (120) indiquent qu'un mélange de 5 gr. d'alloxantine, 2,3 gr. d'urée, 7,3 gr. d'HCl concentré (à 37 o/o) et 50 cm³ d'eau, donne des cristaux de dibarbiturylurée ayant pour formule $\text{CO}(\text{NH}.\text{CO})^2 \text{CH}.\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}(\text{CO}.\text{NH})^2\text{CO}$.

Ces cristaux se décomposent au-dessus de 300°.

Ils sont facilement solubles dans l'eau bouillante, solubles dans les carbonates alcalins et les alcalis.

60° CHLORHYDRATE DOUBLE D'URÉE ET DE QUININE :
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl} + \text{C}^{20} \text{H}^4 \text{N}^2 \text{O}^2, \text{HCl} + 5 \text{H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ : *Composition moléculaire*, C 252, H 40, N 56, Cl 71, O 128 : Total 547 ou Chlorhydrate d'urée 96,5 (dont 60 d'Urée et 36,5 d'HCl), Chlorhydrate de quinine 360,5 (dont 324 de quinine et 36,5 d'HCl), Eau 90 : Total 547. — *Composition centésimale*: C 46,069, H 7,313 N 10,238, Cl 12,980, O 23,400 : Total 100 ou Chlorhydrate d'urée 17,642 (dont 10,969 d'urée et 6,673 d'HCl), Chlorhydrate de quinine 65,905 (dont 59,232 de quinine et 6,673 d'HCl), Eau 16,453 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire* : C 252, H 30, N 56, Cl 71 O 48 : Total 457 ou Chlorhydrate d'urée 96,5 (dont 60 d'urée et 36,5 d'HCl), Chlorhydrate de quinine 360,5 (dont 324 de quinine et 36,5 d'HCl) : Total 457. — *Composition centésimale* : C 55,142, H 6,565, N 12,254, Cl 15,536, O 10,503 : Total 100 ou Chlorhydrate d'urée 21,116 (dont 13,129 d'urée et 7,987 d'HCl), Chlorhydrate de quinine 78,884 (dont 70,897 de quinine et 7,987 d'HCl) : Total 100.

En 1879, A. Drygin (121) dissout 1 mol. de chlorhydrate de quinine (396,5) dans 1 mol. d'HCl aqueux

(250 p. d'HCl, $d = 1,07$) et ajoute à la solution filtrée 1 mol. (60) d'urée pure, dissoute à une douce température. La liqueur se concrète très rapidement. On la chauffe à 50° jusqu'à ce que tout soit redissous. On place la solution dans un endroit bien frais : elle cristallise au bout de 24 heures. On recueille la masse cristalline sur un filtre, on l'égoutte, on la lave avec une petite quantité d'eau froide et on la sèche à l'air. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2, \text{HCl}, 2\text{H}^2\text{O} + \text{HCl} + 3\text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}, \text{C}^{20}\text{H}^{24}\text{N}^2\text{O}^2, \text{HCl}, 5\text{H}^2\text{O}$ [60 + 396,5 + 36,5 + 54 = 547 d'où 3 + 19,825 + 1,825 + 2,7 = 27,35].

Le sel double formé se présente en prismes rhombiques, formés d'aiguilles associées.

Il est soluble dans son poids d'eau à 17-18°. — La solution a une teinte jaune clair qui ne se modifie pas à la lumière. — On l'a employée en injections hypodermiques.

En 1879, Karl Jaffé (122) donne la technique suivante. On dissout, dans une capsule de porcelaine, 20 p. de chlorhydrate de quinine dans 12 p. d'HCl $d = 1,07$, puis on filtre. On ajoute au filtrat 3 p. d'urée pure, que l'on dissout à l'aide d'une douce chaleur ; on fait refroidir immédiatement dans un local froid. Après vingt-quatre heures de repos, on recueille les cristaux sur un entonnoir en verre, pour en séparer l'eau mère. On obtient ainsi une masse cristalline, d'un blanc de neige, d'une saveur amère, qui donne une solution aqueuse d'une limpidité parfaite.

À l'air, les cristaux tombent en deliquium. Leur solution prend une teinte jaune en 3 ou 4 jours : elle brunit ultérieurement sans se troubler et sans perdre de son activité.

61° CHLORHYDRATE DOUBLE D'URÉE ET DE QUINIDINE. —

En 1879, Drygin (121) déclare que le chlorhydrate d'urée forme également un sel double avec le chlorhydrate de

quinidine (la quinidine a pour formule $C^{20}H^{24}N^2O^4$).

Ce sel cristallise bien.

62° CHLORHYDRATE DOUBLE D'URÉE ET DE CINCHONIDINE.

— En 1879, Drygin (121) déclare que le chlorhydrate d'urée forme également un sel double avec le chlorhydrate de cinchonidine (la cinchonidine a pour formule $C^{19}H^{22}N^2O$). Le sel est très déliquescent.

On peut utiliser cette propriété pour séparer la quinidine de la cinchonidine.

63° TRICHLORO-METHYL-SULFINATE D'URÉE : $CO(NH^2)^2$, CCl^3 . $SOOH$.

Composition moléculaire : C 24, H 5, N 28, Cl 106,5, S 32, O 48 : Total 243,5 ou Urée 60. Acide trichlorométhyl-sulfinique 183,5 : Total 243,5.

Composition centésimale : C 9,856, H 2,053, N 11,499, Cl 43,737, S 13,142, O 19,713 : Total 100 ou Urée 24,641. Acide trichlorométhyl-sulfinique 75,359 : Total 100.

En 1887, George Mac Gowan (123) indique ce qui suit :

On dissout 2,25 gr. d'urée et 9 gr. de trichlorométhyl sulfinate d'ammonium dans 30 cm³ d'alcool. On fait passer du gaz chlorhydrique dans la solution. $CO(NH^2)^2 + CCl^3. SOONH^4 + HCl = CO(NH^2)^2, CCl^3. SOOH + NH^4Cl$ [60 + 200,5 + 36,5 = 243,5 + 53,5 d'où 100 + 334,166 + 60,833 = 405,833 + 89,166 ou 2,25 + 7,519 + 1,368 = 9,131 + 2,006]. On filtre pour éliminer le précipité de chlorure d'ammonium. On évapore le filtrat à siccité, à froid, dans le vide. On recueille une masse sirupeuse de cristaux qu'on exprime entre papiers filtre pour éliminer les acides chlorhydrique et trichlorométhyl-sulfinique. On fait recristalliser, d'abord dans l'alcool absolu, puis dans l'éther absolu, l'urée et le sel ammoniac étant complètement insolubles dans ce dernier.

Analyse des cristaux desséchés dans le vide sulfurique [Trouvé : N 11. 53].

Le sel commence à fondre à 90° : il n'est complète-

ment fondu qu'à 96-100° : cela tient probablement à la dissociation du produit et à la dissolution ultérieure de l'urée dans l'acide.

Le sel est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu froid, très soluble dans l'éther froid, insoluble dans le benzène.

Sa dissolution dans l'eau absorbe de la chaleur. — On ne peut faire recristalliser le sel au sein de l'eau, car, en solution aqueuse, il se décompose en ses constituants. — La solution aqueuse récente, traitée par l'acide nitrique, donne lieu aussitôt à une précipitation de nitrate d'urée.

TITRE VI

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU SILICIUM

1° HYDROFLUOSILICATE D'URÉE : $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ Si F}^6\text{H}^2$.

Composition moléculaire : C 24, H 10, N 56, Si 28,5, F 114, O 32 : Total 264,5 ou Urée 120, Acide hydrofluosilicique 144,5 : Total 264,5.

Composition centésimale : C 9,074, H 3,781, N 21,172, Si 10,775, F 43,100, O 12,098 : Total 100 ou Urée 45,369, Acide hydrofluosilicique 54,631 : Total 100.

En 1858, W. Knop (124) donne les indications suivantes :

On sature de l'alcool par du fluorure de silicium, on ajoute à cette liqueur de l'alcool absolu pour la diluer, et on y dissout de l'urée (maintenue longtemps à 50-60°, puis desséchée finalement à 90°). On opère cette dissolution à chaud : l'urée disparaît immédiatement. Lorsque la liqueur est voisine de la saturation et commence à sentir le fluorure de silicium, on lui ajoute 5 à 6 volumes d'éther anhydre. Il se dépose un sirop. On laisse la liqueur s'éclaircir. On décante. On dissout le sirop dans l'alcool absolu, on filtre si c'est nécessaire, et on précipite

de nouveau par l'éther. On décante la solution éthérée. On place le sirop dans un cristalliseur que l'on abandonne dans le vide sur chlorure de calcium et acide sulfurique. On voit d'abord se former de gros cristaux à la surface de la liqueur : finalement, la masse entière cristallise : les cristaux, qui ont de 2 à 4 mm. de diamètre, semblent appartenir au système rhombique droit.

On peut amener plus vite le sirop à cristallisation en procédant comme suit. On prépare un mélange renfermant 8 p. d'éther anhydre et 1 p. d'alcool absolu. Dans un demi-litre de ce mélange, préalablement chauffé, on laisse couler le sirop goutte à goutte, tant que la liqueur peut en dissoudre. Ce point étant atteint, on ajoute quelques gouttes supplémentaires de sirop. On abandonne le mélange pendant 8 à 12 heures : le sel se déshydrate et cristallise. — On ajoute une nouvelle dose de sirop (5 à 10 gr.), puis on agite. Au bout de 3 à 4 heures, le sel est débarrassé de son eau et cristallise. — On peut ainsi amener à l'état cristallin 30 à 40 gr. de sel.

Ce sel a pour formule $3 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2$, 2 SiF_3 , 3 HF .

Composition moléculaire : C 36, H 15, N 84, Si 42, F 171, O 48 : Total 396, ou Urée 180, Acide hydrofluosilicique 216 : Total 396. — *Composition centésimale* : C 9,091, H 3,788, N 21,212, Si 10,606, F 43,182, O 12,121 : Total 100, ou Urée 45,455, Acide hydrofluosilicique 54,545 : Total 100. — Trouvé : C 11,7, 10,91, H 4,2, 4,48, N 21,1, 20,46, Si 10,62, 10,74, F 43,4, 43,9]. — Avec nos idées actuelles sur la valence et le poids atomique du silicium, cette formule doit s'écrire $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2$, Si F_4 , 2 HF : ce bouleversement, d'ailleurs, modifie à peine la composition centésimale.

Le sel se présente en cristaux incolores, transparents, qui sont complètement blancs après dessiccation. Il est déliquescent et possède une saveur très acide.

Chauffé en tube scellé, il donne un sublimé blanc,

qui se rassemble en une membrane pelliculeuse, renfermant de l'hydrofluosilicate d'ammonium, de l'acide silicique (lorsque la chauffe est modérée) et de l'acide isocyanurique. Nous pouvons admettre



Le sel sirupeux liquéfié se décompose déjà à l'étuve à 80-90° : il se dégage de l'anhydride carbonique et du fluorure de silicium : il reste une masse saline blanche, qui a, sans doute, même composition que la membrane pelliculeuse qui précède.

La solution aqueuse du sel, traitée par l'acide nitrique, donne lieu à une précipitation de nitrate d'urée.



Composition moléculaire : C 48, H 18, N 112, Si 28,5, F 114, O 64 : Total 384,5, ou Urée 240, Acide hydrofluosilicique 144,5 : Total 384,5.

Composition centésimale : C 12,484, H 4,681, N 29,129, Si 7,412, F 29,649, O 16,645 : Total 100, ou Urée 62,419, Acide hydrofluosilicique 37,581 : Total 100.

En 1858, W. Knop (124) donne les indications suivantes :

1° On sature de l'alcool par du fluorure de silicium, puis on dilue avec 10 volumes d'alcool absolu. On prépare une solution d'urée dans l'alcool absolu, saturée à l'ébullition, et on l'ajoute à la précédente liqueur, tant qu'il se sépare de petites gouttes huileuses. En abandonnant à la clarification, il se dépose, au fond du vase, un sirop clair qui, dans l'espace de 12 heures, se concrète en une masse saline blanche.

Cette masse est un mélange de l'hydrofluosilicate précédent et de l'hydrofluosilicate qui va nous occuper.

Elle diffère de l'hydrofluosilicate étudié en ce qu'elle est insoluble dans l'alcool absolu froid — Elle diffère de l'hydrofluosilicate qui va suivre en ce que, par ébullition

avec une nouvelle quantité d'alcool absolu, elle se liquéfie avant de se dissoudre.

Brûlée en présence de chaux sodée, elle donne 25,5 à 35,2 o/o d'ammoniaque, accusant ainsi 21 à 29 o/o d'azote.

L'alcool absolu bouillant la dissout : par refroidissement, l'hydrofluosilicate étudié reste dissous, l'autre cristallise. On le purifie par recristallisation.

2° On prend de l'urée pulvérisée sèche, on l'humecte avec de l'alcool absolu, et on dirige sur le mélange du fluorure de silicium, jusqu'à ce que l'urée soit liquéfiée en un sirop clair. Il se forme ainsi un mélange des deux sels, qu'on sépare comme il a été dit.

Le nouveau sel a pour formule 6 CO (NH)_2^2 , 2 Si F^3 , 3 HF . [*Composition moléculaire* : C 72, H 27, N 168, Si 42, F 171, O 96 : Total 576, ou Urée 360, Acide hydrofluosilicique 216 : Total 576. — *Composition centésimale* : C 12,5, H 4,687, N 29,167, Si 7,292, F 29,687, O 16,667 : Total 100, ou Urée 62,5, Acide hydrofluosilicique 37,5 : Total 100. — Trouvé : C 12,7, H 4,7, N 28,8, 29, Fluorure de silicium 27,3, Acide hydrofluosilicique 38,1]. Avec nos idées actuelles sur la valence et le poids atomique du silicium, cette formule doit s'écrire 4 CO (NH)_2^2 , Si F^4 , 2 HF : ce bouleversement, d'ailleurs, modifie à peine la composition centésimale.

Chauffé sur la lame de platine, le sel se volatilise complètement. — Quand on met ce composé à l'extrémité fermée d'un tube de verre, long de 3 à 5 pieds, et qu'on chauffe avec précaution, on voit s'élever une fumée blanche de fluorure de silicium et d'hydrofluosilicate d'ammoniaque ; sous l'influence des charbons ardents, ce nuage est chassé plus loin et se concrète en une membrane blanche. A l'extrémité ouverte du tube, on sent très nettement l'acide prussique. Il reste comme résidu une masse poreuse blanc gris (acide isocyanurique) : cette

masse se volatilise totalement par élévation de température : lorsqu'elle se trouve en contact avec une portion chaude du tube, elle forme une zone de taches jaune citron qui, par refroidissement, repassent néanmoins au blanc.

Cet hydrofluosilicate est insoluble dans l'alcool absolu froid. Il se dissout, quoique très lentement, dans de grandes quantités d'alcool absolu bouillant. Par refroidissement, la liqueur reste parfois sursaturée un certain temps. On a peut-être à chaud : $4 \text{ CO (NH}_2\text{)}^2, \text{ Si F}^6 \text{ H}^2 = 2 \text{ CO (NH}_2\text{)}^2, \text{ Si F}^6 \text{ H}^2 + 2 \text{ CO (NH}_2\text{)}^2$: à froid, le sel se redéposerait progressivement par réaction inverse. A 15° , 50 cm^3 de liqueur mère laissent $0,01 \text{ gr.}$ de résidu : 5000 cm^3 abandonneraient 1 gr. de résidu. En conséquence, le sel exige environ 5000 p. d'alcool pour se dissoudre.

Ce composé a un goût acide.

CHAPITRE III

COMBINAISONS MÉTALLIQUES DE L'URÉE

TITRE I

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU POTASSIUM



Composition moléculaire : C 12, H 3, N 28, K 39, O 16 :
Total 98. *Composition centésimale* : C 12,245, H 3,061,
N 28,571, K 39,796, O 16,327. Total : 100.

En 1902, Edward C. Franklin et Orin F. Stafford (125) dissolvent du potassium dans de l'ammoniaque liquide. Il se forme une liqueur bleue que Joannis (126) considère comme une solution de potassammonium $2 \text{NH}^3 + 2 \text{K} = \text{KH}^3\text{N} - \text{NH}^3\text{K}$, mais que Otto Ruff et Emil Geisel (127), puis Otto Ruff et Julian Zedner (128) regardent comme une simple solution de potassium dans l'ammoniaque liquide.

Abandonnée au repos, la liqueur bleue de potassammonium fait progressivement place à une liqueur jaune pâle d'amidure de potassium : en même temps, il se dégage de l'hydrogène : $\text{KH}^3\text{N} - \text{NH}^3\text{K} = 2 \text{NH}^2\text{K} + \text{H}^2$.

En versant une solution de 1 molécule d'amidure dans une solution de 1 molécule d'urée, il se forme aussitôt un précipité blanc, amorphe, de monopotassium-urée $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{NH}^3\text{K} = \text{CO} (\text{NHK}) (\text{NH}^2) + \text{NH}^3$.

Si l'on ajoute l'amidure goutte à goutte, chaque gouttelle, qui entre en contact avec la solution d'urée, s'entoure d'une membrane osmotique tenace de monopotassium-urée et, grâce à cette circonstance, se trouve protégée contre l'action ultérieure de l'urée. Ces globules se rompent toutefois facilement par l'agitation et le précipité se dissout dans l'excès d'urée. En continuant à ajouter la solution d'amidure, il arrive un moment où il se produit un nuage dans le tube à réaction. Si l'on refroidit, le nuage disparaît pour se montrer de nouveau à la température ambiante.

La concentration augmentant, et la température étant celle du laboratoire, on voit apparaître 2 couches liquides. Si l'on refroidit, le contenu du tube devient homogène ; si on chauffe, le nuage reparait, suivi de la formation des 2 couches liquides. La concentration continuant à s'accroître, la séparation en 2 couches cesse d'être possible.

Lorsque l'on a fini d'ajouter la quantité requise d'amidure, la monopotassium-urée se dépose lentement sur les parois et sur le fond du tube ; elle forme des cristaux menus, incolores. Lorsque l'addition d'amidure n'a pas été conduite avec soin, le précipité est constitué par une masse amorphe, impossible à bien laver, ce qui explique la divergence des résultats analytiques. Trouvé : N (dosé à l'état gazeux) 29,8, 29,3, 27,67, 30,45 (ce dernier échantillon n'était pas exempt d' NH_3) ; K (dosé à l'état de sulfate) : 46,45, 42,3, 39,8, 37,75, 39,74.

2° DIPOTASSIUM-URÉE : $\text{CO}(\text{NHK})_2$. — *Composition moléculaire* : C 12, H 2, N 28, K 78, O 16 : Total 136. — *Composition centésimale* : C 8,823, H 1,471, N 20,588, K 57,353, O 11,765 : Total 100.

En 1902, Edward C. Franklin et Orin F. Stafford (125) répètent l'expérience précédente, mais en inversant le mode opératoire, c'est-à-dire en versant la solution

d'urée dans la solution d'amidure. Il se produit un précipité gélatineux permanent, qui est un mélange de dipotassium-urée et de monopotassium-urée, cette dernière provenant de l'hydrolyse de la dipotassium-urée.

Par action de 1 molécule d'urée sur 2 molécules d'amidure, on doit avoir : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{NH}^2\text{K} = \text{CO}(\text{NHK})^2 + 2 \text{NH}^3$. Trouvé : N (dosé à l'état gazeux) 23,1, 22,8; 22,94, 22,05, 24,53, 21,28 21,59, 20,3 ; K (dosé à l'état de sulfate) 58,11, 47,6, 48,4.

Nota. — Les auteurs ont fait agir 1 molécule d'urée sur un peu plus de 3 molécules d'amidure, dans le but d'obtenir la tripotassium-urée et la tetrapotassium-urée. Malgré un contact de plusieurs jours, ils n'ont obtenu que la dipotassium-urée. Trouvé : N (dosé à l'état gazeux) 20,65 ; K (dosé à l'état de sulfate) 57,33.

3° URÉE ET CHLORURE DE POTASSIUM. — En 1845, Werther (129) n'a pas réussi à obtenir une combinaison de ces deux corps.

4° URÉE ET NITRATE DE POTASSIUM. — En 1845, Werther (129) n'a pas réussi à obtenir une combinaison de ces deux corps.

TITRE II

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'AMMONIUM

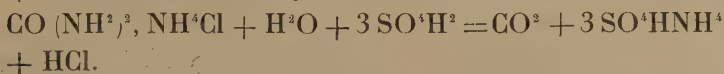
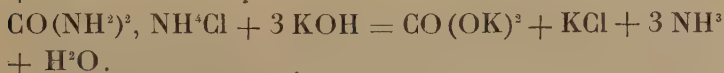
1° URÉE ET CHLORURE D'AMMONIUM : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NH}^4\text{Cl}$.

Composition moléculaire : C 12, H 8, N 42, Cl 35,5, O 16 : Total 113,5, ou Urée 60, Chlorure 53,5 : Total 113,5. —

Composition centésimale : C 10,573, H 7,048, N 37,004 Cl 31,278, O 14,097 : Total 100, ou Urée 52,863, Chlorure 47,137 : Total 100.

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) disent : « Des cubes salins, obtenus dans l'évaporation de l'urine humaine,

et que les chimistes avaient regardés avant nous comme du sel marin, nous ayant présenté la propriété de ne pas décrépiter sur les charbons ardents, mais celle de se fondre ou de se ramollir et de s'exhaler en fumée, nous soupçonnâmes qu'ils n'étaient pas de véritable muriate de soude. Leur saveur était âcre et chaude au lieu d'être salée. Ils produisaient beaucoup de froid en se dissolvant. Traités par la chaux et la potasse, ils donnaient une forte odeur ammoniacale. Traités par l'acide sulfurique concentré, ils donnaient du gaz muriatique (HCl). Chauffés dans un appareil fermé, ils se sont sublimés en laissant un résidu charbonneux. Enfin la portion sublimée, dissoute dans l'eau bouillante, a repris la forme propre au muriate d'ammoniaque (NH^4Cl). Ces observations nous ont fait soupçonner que la variation de forme, la conversion de l'octaèdre primitif du muriate d'ammoniaque en cube, tenait à la présence et à la combinaison de l'urée. » D'après nos connaissances actuelles nous pouvons écrire



Les auteurs ajoutent : « Pour en acquérir une preuve convaincante, nous avons fait l'expérience suivante : du muriate d'ammoniaque bien pur, en octaèdres parfaits, a été dissous, avec partie égale d'urée cristallisée, dans 5 fois son poids d'eau distillée. On a mis cette dissolution dans une capsule de porcelaine qu'on a couverte d'un papier pour en écarter les corps étrangers et qu'on a livrée à l'évaporation spontanée. Il s'est déposé, au bout de quelques jours, de très beaux cubes,

d'un volume assez considérable, d'une régularité parfaite. » D'après nos connaissances actuelles, nous pouvons écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{NH}^4\text{Cl}$ octaédrique = $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NH^4Cl cubique.

En 1829, Guibourt (130) analysant l'urine d'une personne en bonne santé, obtient un composé blanc cristallin d'urée et de chlorure d'ammonium qu'il tend à regarder comme une véritable combinaison.

En 1835, Morin (32) trouve que l'urine renferme du chlorure d'urile $(\text{N}^2\text{H}^4)^6 \text{Cl}$ à $(\text{N}^2\text{H}^4)^8 \text{Cl}$.

En 1838, J.-B. Dumas (131) abandonnant à l'évaporation spontanée une solution mixte d'urée et de sel ammoniac, obtient de volumineux cristaux de la combinaison $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NH^4Cl .

Analyse [Trouvé C 10,7 H 7,2].

En 1840, L.-R. Le Canu (132) déclare que le chlorure d'urile de Morin n'est qu'un mélange intime ou plutôt une combinaison d'urée et de sel ammoniac.

En 1845, Werther (129) ne réussit pas à combiner l'urée avec le chlorure d'ammonium.

En 1857, V. Dessaignes (89) éclaircit toutes ces contradictions. Il dit : « 1° En évaporant l'urine pour préparer de la créatine, j'ai obtenu, en grande quantité, des cristaux intéressants. Lorsque l'on concentre de grandes quantités d'urine, surtout en la faisant bouillir, une partie de l'urée qu'elle contient se décompose. Dans ce cas, l'urine, amenée à consistance de sirop, se remplit par le refroidissement de lames cristallines un peu brunes qui sont l'urée de Fourcroy et Vauquelin. On les débarrasse de leur eau mère par décantation et pression ; et comme elles sont déliquescents, on les purifie en les jetant sur un entonnoir et les abandonnant quelque temps à l'air humide. Il est ainsi facile, après quelques cristallisations, de les avoir entièrement incolores et purifiées du sel marin qui les accompagne d'abord. Elles

se présentent alors, tantôt sous forme de tables carrées dont l'épaisseur peut atteindre $1/2$ millimètre, tantôt en longues aiguilles très semblables à celles de l'urée pure. J'ai analysé ces cristaux en déterminant l'acide chlorhydrique par le nitrate d'argent, l'urée par l'acide nitrique, et l'ammoniaque par le chlorure de platine. J'ai obtenu ainsi, pour 100 de sel en tables : HCl 31,7, Urée 49,76, Ammoniaque 14,53 et pour 100 de sel en aiguilles : HCl 31,64, Urée 50,60, Ammoniaque 15,18. Le calcul établi sur la formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NH^4Cl exige Urée 52,863, Ammoniaque 14,978, HCl 32,159 : Total 100. — 2° J'ajouterai que le procédé le plus avantageux, pour obtenir l'urée chloro-ammonique, consiste à évaporer de l'urine, fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique. — 3° On n'obtient pas cette combinaison en dissolvant équivalents égaux de sel ammoniac et d'urée. Il cristallise d'abord du chlorure ammonique, mais si l'on éloigne ces derniers cristaux, l'urée chloro-ammonique, se trouvant en présence d'un excès d'urée, cristallise alors. — 4° Pour l'obtenir de premier jet, il suffit de dissoudre ensemble 2 équivalents d'urée et 1 de sel ammoniac. »

L'auteur ajoute : « L'urée chloro-ammonique est très stable en présence d'un excès d'urée et peut être recristallisée autant de fois qu'on le veut. Quand elle est pure, au contraire, l'eau la décompose partiellement. La chauffe-t-on avec une quantité d'eau insuffisante pour la dissoudre entièrement, on voit paraître une poudre cristalline de sel ammoniac ; l'eau mère, décantée et évaporée, reproduit la combinaison primitive, que l'on décompose encore par l'eau. En répétant cette opération, on finit par obtenir de gros prismes carrés, qui sont de l'urée dont la solution louchit à peine par le nitrate d'argent. — Cette combinaison d'urée, chauffée au bain de sable, quand elle est sèche, donne facilement de l'acide

isocyanurique. » Nous pouvons écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NH}^4\text{Cl} = \text{CONNH}^4 + \text{NH}^4\text{Cl}$; $3 \text{ CONH} = (\text{CO.NNH}^4)^3$.

D'autre part, nous avons vu que l'on avait
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{NO}^3\text{Ag} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{NO}^3\text{NH}^4 + \text{AgCl}$

$\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NH}^4\text{Cl} + \text{NO}^3\text{H} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NO}^3\text{H} + \text{NH}^4\text{Cl}$
 $2[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NH}^4\text{Cl}] + \text{Pt Cl}^6\text{H}^2, 6\text{H}^2\text{O} = 2[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}]$
 $+ \text{Pt Cl}^6(\text{NH}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

En 1859, J. Schiel (93) introduit de l'urée dans un vase de verre et ajoute, peu à peu, une solution aqueuse d'acide chloreux : l'urée se dissout avec dégagement d'anhydride carbonique et vraisemblablement d'oxyde nitreux. Quand l'addition d'acide chloreux a pris fin, la liqueur, modérément chauffée, conserve une faible coloration verdâtre et, par évaporation au bain-marie, il se dépose une masse cristalline, que l'on dissout avec facilité dans l'alcool à 90°. La solution alcoolique concentrée bouillante abandonne, par refroidissement, des prismes et des tablettes hygroscopiques et déliquescents à l'air. La solution alcoolique froide, soumise à l'évaporation spontanée sur acide sulfurique, fournit les mêmes cristaux.

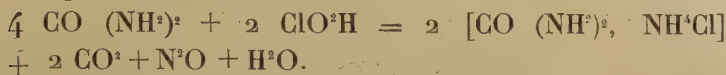
Le produit obtenu, même recristallisé, a une réaction acide lorsqu'on le laisse tomber en deliquium sur du papier de tournesol. Chauffé à 165°, il entre en ébullition et dégage de l'ammoniaque.

Sa solution aqueuse ne réagit pas immédiatement sur le papier tournesol, mais lorsque ce papier est bien imprégné de liqueur, il vire au rouge. La solution aqueuse ne précipite ni avec les sels de baryum, ni avec le nitrate de plomb : avec le nitrate d'argent, elle donne aussitôt un précipité d'AgCl.

L'analyse de la substance, desséchée dans le vide sur acide sulfurique, conduit à la formule $\text{CH}^8\text{N}^3\text{ClO}$ que l'on peut mettre sous la forme $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NH^4Cl (Trouvé :

C 11,07, H 7,34, N 37,96, Cl 29,85, O 13,78 : Total 100).

La genèse de cette substance serait la suivante :



La conduite de ce corps, envers l'acide nitrique, rend toutefois peu vraisemblable qu'il s'agisse de la combinaison en question. En effet, la solution alcoolique de ce produit, traitée par l'acide nitrique, donne lieu à une précipitation d'écaillés cristallines, à peine solubles dans l'alcool froid et qui, après lavage avec ce véhicule, et dessiccation, deviennent d'un beau blanc nacré, et contiennent du chlore.

On ne reproduit pas la combinaison en soumettant à la cristallisation des quantités équivalentes d'urée et de sel ammoniac.

Enfin, comme composition et comme propriétés, les cristaux diffèrent de ceux que Beckmann a obtenus par action des hypochlorites sur l'urée.

En 1867, Husson (133) dit : « De l'urée fut soumise pendant 48 heures à la dialyse avec l'alcool pour dissolvant et pour dialyseur un intestin de porc bien lavé à l'esprit de vin et plongeant dans une longue éprouvette. L'alcool fut ensuite évaporé dans le récipient de la machine pneumatique. Nous n'avons point obtenu, en opérant ainsi, des cristaux d'urée, mais une masse jaunâtre, déliquescence, grenue, dans laquelle on reconnaissait de petits cubes tout à fait analogues à ceux qu'elle forme en se combinant avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Cette masse abandonnée, pendant 2 ou 3 jours, dans une étuve à 40°, a fourni des cristaux d'urée parfaitement caractérisés. Cette chaleur avait suffi pour détruire la combinaison de l'urée avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

» Le même sel, obtenu par le procédé de Dumas, mis également à l'étuve, a donné un résultat semblable. »

2° URÉE, CHLORURE D'AMMONIUM ET ACIDE CHLORHYDRIQUE : 2 $[\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NH}^4\text{Cl}], [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{HCl}]$. — *Composition moléculaire* : C 36, H 21, N 112, Cl 106,5, O 48 : Total 323,5, ou Chlorammoniate d'urée 227, Chlorhydrate d'urée 96,5 : Total 323,5, ou Urée 180, NH^4Cl 107, HCl 36,5 : Total 323,5. — *Composition centésimale* : C 11,128, H 6,492, N 34,621, Cl 32,921, O 14,838 : Total 100, ou Chlorammoniate d'urée 70,17, Chlorhydrate d'urée 29,83 : Total 100, ou Urée 55,641, NH^4Cl 33,076, HCl 11,283 : Total 100.

En 1854, O. Beckmann (134) découvre ce sel en étudiant, sous la direction de Liebig, l'action des hypochlorites sur l'urée.

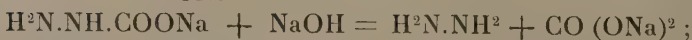
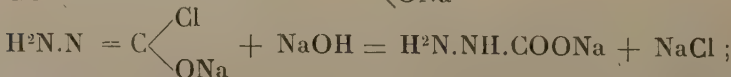
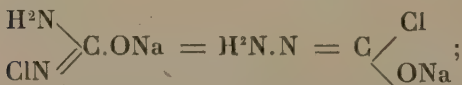
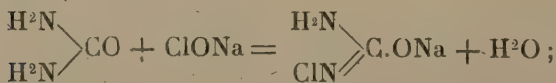
On peut opérer de 2 manières :

1° Dissoudre l'urée dans une solution d'hypochlorite de calcium ou de sodium ;

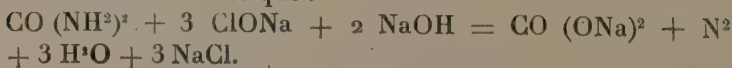
2° Préparer une solution d'urée, y ajouter une lessive de soude, et faire passer du chlore jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'azote : ce dernier mode opératoire a les préférences de l'auteur.

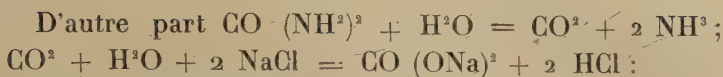
Beckmann n'équationne pas les réactions ; l'interprétation des faits est d'ailleurs délicate et nous ne formulerons que sous toutes réserves.

Premier cas. — En admettant les idées de Chestakof (135 et 36) on a :

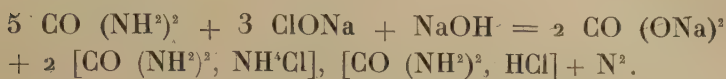


d'où la réaction classique :





d'où finalement

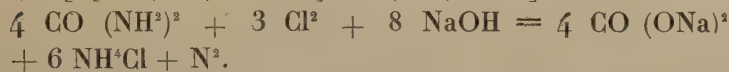
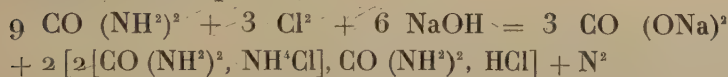


Deuxième cas. — $\text{Cl}^2 + 2 \text{NaOH} = \text{ClONa} + \text{NaCl} + \text{H}^2\text{O}$. On est ramené au cas précédent.

Mais on a également $\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{O}$.

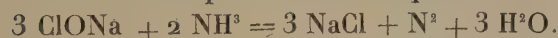
D'autre part, avec l'ammoniaque provenant de l'hydrolyse de l'urée, on a aussi $3 \text{Cl} + \text{NH}^3 = 3 \text{HCl} + \text{N}$;
 $\text{NH}^3 + \text{HCl} = \text{NH}^4\text{Cl}$, soit $3 \text{Cl} + 4 \text{NH}^3 = 3 \text{NH}^4\text{Cl} + \text{N}$.

De là les équations



Ce cas paraît, en effet, plus favorable que le précédent, pour l'obtention du composé qui nous occupe : la formation d' HCl y est plus facile à saisir.

Quoi qu'il en soit, on détruit l'excès d'hypochlorite par addition d'un peu d'ammoniaque :



On évapore la solution à siccité. On épuise le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le nouveau sel. On fait cristalliser ce dernier et on le purifie par cristallisations répétées. Le chlorure d'ammonium, formé en même temps, cristallise en cubes.

L'analyse du sel a fourni à Beckmann les nombres suivants : C 10,46, H 7,18, NH^4 11,14 (correspondant à 33,11 d' NH^4Cl) Cl 32,89. Le déficit en carbone et l'augmentation en hydrogène sont dus à ce que l'échantillon renfermait encore un peu d' NH^4Cl libre.

Ce sel se présente en grandes lames cristallines.

Chauffé, il fond, et se décompose, en donnant un sublimé formé d'urée et de chlorure d'ammonium.

Il est facilement soluble dans l'eau. L'acide nitrique précipite l'urée de sa solution. La potasse en dégage de l'ammoniaque.

3° URÉE ET NITRATE D'AMMONIUM. — En 1845, Werther (129) dit : « D'une liqueur contenant de l'urée et du nitrate d'ammonium, j'ai obtenu des cristaux prismatiques déliquescents : je n'ai pu décider s'ils contenaient de l'urée. »

TITRE III

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU SODIUM

1° SODIUM-URÉE. — En 1900, Edward C. Franklin et Charles A. Kraus (136) déclarent que l'urée, en solution dans l'ammoniaque liquide, dissout le sodium métallique. Il y a dégagement d'hydrogène et formation de produits bien cristallisés qui n'ont pas été examinés.

2° URÉE ET CHLORURE DE SODIUM : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NaCl , H_2O

SEL HYDRATÉ. *Composition moléculaire :* C 12, H 6, N 28, Na 23, Cl 35,5, O 32 : Total 136,5, ou Urée 60, NaCl 58,5, Eau 18 : Total 136,5. — *Composition centésimale :* C 8,791, H 4,396, N 20,513, Na 16,850, Cl 26,007, O 23,443 : Total 100, ou Urée 43,956, NaCl 42,857, Eau 13,187 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire :* C 12, H 4, N 28, Na 23, Cl 35,5, O 16 : Total 118,5, ou Urée 60, NaCl 58,5 : Total 118,5. *Composition centésimale :* C 10,127, H 3,375, N 23,629, Na 19,409, Cl 29,958, O 13,502 : Total 100, ou Urée 50,633, NaCl 49,367 : Total 100.

Mongez l'aîné (137) signale que l'urine, saturée de sel

marin, et soumise ensuite à une évaporation lente au soleil, fournit de gros cristaux octaèdres.

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) disent : « Des cristaux octaèdres, obtenus par l'évaporation bien ménagée de l'urine humaine, ayant été examinés avec attention, nous ont présenté tous les caractères du muriate de soude (NaCl). En les chauffant surtout fortement dans un creuset jusqu'à les faire rougir, nous leur avons rendu, par la dissolution dans l'eau, et par l'évaporation, la forme cubique qui appartenait à leur nature. » D'après nos connaissances actuelles, nous pouvons écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NaCl}, \text{H}^2\text{O}$ octaédrique = $\text{CO}^1 + 2 \text{NH}^3 + \text{NaCl}$ cubique.

Ces auteurs ajoutent « Du muriate de soude bien pur, en cubes parfaits, a été dissous avec partie égale d'urée cristallisée, dans 5 fois son poids d'eau distillée. On a mis cette dissolution dans une capsule de porcelaine qu'on a couverte d'un papier pour en écarter les corps étrangers et qu'on a livrée à l'évaporation spontanée. En quelques décades, il s'y est formé des cristaux octaèdres très réguliers. » D'après nos connaissances actuelles, nous pouvons écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{NaCl}$ cubique + $\text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NaCl}, \text{H}^2\text{O}$ octaédrique.

Les auteurs concluaient que l'urée s'unit intimement avec le muriate de soude dont elle fait passer le cube à l'octaèdre.

Nota 1. — Dans une expérience, les auteurs ont dissous dans la même eau distillée : 2 parties d'urée, 1 partie de muriate d'ammoniaque, 1 partie de muriate de soude. Il s'est déposé :

d'abord, des cristaux cubiques $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NH}^4\text{Cl}$.
ensuite, des cristaux octaédriques $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NaCl}, \text{H}^2\text{O}$.

Nota 2. — Ch. Robin et F. Verdeil (180) ont nommé *Chlorosodate d'urée* un composé qui se formerait dans

les liquides de l'économie par combinaison de l'urée avec NaCl et NH^4Cl .

En 1838, J.-B Dumas (138) abandonnant à l'évaporation spontanée une solution mixte d'urée et de sel marin, obtient des cristaux volumineux de la combinaison $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NaCl, H^2O . Analyse. Trouvé C 8,5, H 4,4, NaCl 44, 8.

En 1845, Werther (129) déclare qu'une solution, saturée à froid, de molécules égales d'urée et de chlorure de sodium, dépose, par évaporation, des prismes rhombiques très brillants du composé $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NaCl, H^2O . Trouvé NaCl 42,24, 42,6 43, Eau 12, 55.

Ces cristaux, dont Werther donne les constantes cristallographiques, ont une tendance à tomber en déliquium. Chauffés à l'état sec, ils fondent à 60-70 degrés, perdent leur eau et enfin émettent des vapeurs ammoniacales : il reste un résidu de NaCl.

Ils sont très solubles dans l'eau. Fondus, puis dissous dans l'eau, ou même dissous directement dans ce solvant porté à l'ébullition, ils ne se décomposent pas et recristallisent inaltérés. Une solution aqueuse concentrée du sel, traitée par l'acide nitrique, laisse précipiter presque toute son urée à l'état de nitrate $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NaCl, H^2O + NO^3H = $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NO^3H + NaCl + H^2O Avec le nitrate d'argent, on a $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NaCl, H^2O + NO^3Ag = $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NO^3Na , H^2O + AgCl.

Dans l'alcool absolu, froid ou bouillant, les cristaux se dissocient, incomplètement toutefois, car une petite partie du NaCl parvient à se dissoudre avec la totalité de l'urée. Par contre, si l'on traite une solution aqueuse concentrée du sel par 10 à 12 fois son volume d'alcool absolu, il ne se sépare rien. Un grand excès d'acide nitrique ne détermine alors aucune précipitation, fait important au point de vue analytique.

Une solution aqueuse ou alcoolique du sel, traitée par

l'acide oxalique, fournit, au bout de quelque temps, un précipité, formé de petits cristaux brillants d'oxalate de sodium : cette réaction est lente. En concentrant la liqueur par évaporation, il se précipite de l'oxalate d'urée en cristaux feuilletés, exempts de sodium

$$2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NaCl}, \text{H}^2\text{O}] + \text{COOH} - \text{COOH}, 2 \text{H}^2\text{O} = 2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{HCl}] + \text{COONa} - \text{COONa} + 4 \text{H}^2\text{O} ;$$

$$2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{HCl}] + \text{COOH} - \text{COOH}, 2 \text{H}^2\text{O} = 2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{COOH} - \text{COOH} + 2 \text{HCl} + 2 \text{H}^2\text{O}.$$

3° URÉE ET NITRATE DE SODIUM :

$\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Na}, \text{H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ. *Composition moléculaire* : C 12, H 6, N 42, Na 23, O 80 : Total 163, ou Urée 60, Nitrate 85, Eau 18 : Total 163. — *Composition centésimale* : C 7, 362, H 3,681, N 25,767, Na 14,110, O 49,080 : Total 100, ou Urée 36,810, Nitrate 52,147, Eau 11,043 : Total 100.

SEL ANHYDRE *Composition moléculaire* : C 12, H 4, N 42, Na 23, O 64 : Total 145, ou Urée 60, Nitrate 85 : Total 145. *Composition centésimale* : C 8,276, H 2,759, N 28,965, Na 15,862, O 44,138 : Total 100, ou Urée 41,379 Nitrate 58,621 : Total 100.

En 1845, Werther (129) déclare qu'une solution aqueuse, très concentrée, bouillante, renfermant molécules égales d'urée et de nitrate de sodium, abandonne par refroidissement de longs cristaux prismatiques du composé $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, 1/2 (\text{Na}^2\text{O}, \text{N}^2\text{O}^5), \text{H}^2\text{O}$ [*Composition centésimale* : Calculé : Urée 36,81, Na^2O 19,018, N^2O^5 33,129, Eau 11,043 : Total 100. — Trouvé : Na^2O , 17,67, 18,90, 18,19,06, Eau 11,10,08, 10,9, 9,7].

Les cristaux sont stables à l'air. Toutefois, dans l'air sec, ils semblent perdre de l'eau, quoique très lentement, d'où un aspect terne des facettes cristallines et la faible teneur en eau (9,7 pour cent) constatée dans la dernière analyse.

Chauffés, ces cristaux commencent à fondre à 35° : à 100°, ils ne sont pas encore complètement liquéfiés ; à 140°, ils commencent à se décomposer ; par une plus forte chaleur, ils explosent comme le font les sels analogues calcique et magnésien.

Cette combinaison peut être maintenue au contact de l'eau bouillante sans qu'on puisse ultérieurement la précipiter par le nitrate d'argent. Elle ne se dissocie donc pas ; autrement l'urée libérée s'isomériserait en CONNH^4 qui donnerait un précipité de CONAg .

Chauffé jusqu'à fusion, puis dissous dans l'eau, le sel ne se décompose pas davantage et recristallise inaltéré. Par contre, qu'on le prive d'abord de son eau de cristallisation, qu'on le dissolve dans l'eau et qu'on évapore lentement la solution, il cristallise d'abord du nitrate de sodium, puis de l'urée : le mélange de ces deux corps, dissous dans un peu d'eau bouillante, abandonne la combinaison par refroidissement.

La solution aqueuse du sel ne précipite ni par l'acide nitrique, ni par l'acide oxalique, même pris en excès.

TITRE IV

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CALCIUM

URÉE ET NITRATE DE CALCIUM : $6\text{CO}(\text{NH}_2)_2, (\text{NO}_3)_2\text{Ca}$.

Composition moléculaire : C 72, H 24, N 196, Ca 40, O 192 : Total 524, ou Urée 360, Nitrate 164 : Total 524.

Composition centésimale : C 13,740, H 4,580, N 37,405, Ca 7,634, O 36,641 : Total 100, ou Urée 68,702, Nitrate 31,298 : Total 100.

En 1845, Werther (129) déclare qu'une solution, soit aqueuse, soit plutôt alcoolique, d'urée et de nitrate de

calcium, dépose, par évaporation lente sur acide sulfurique, des cristaux de composition $6 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2, \text{CaO}, \text{N}^2\text{O}^5$ [*Composition centésimale* : Calculé Urée 68,702, CaO 10,687, N^2O^5 20,611 : Total 100. — Trouvé : CaO 10,65 10,4].

Ces cristaux sont bien constitués, d'éclat vitreux, déliquescents, mais leur forme cristalline n'a pu être déterminée. Chauffés à l'état sec, ils émettent des vapeurs d'abord ammoniacales, puis acides. Chauffés brusquement, ils explosent violemment : il reste comme résidu du CO^3Ca .

Leur solution aqueuse, traitée par un excès d'acide nitrique, ne donne pas lieu à précipitation. Leur solution aqueuse, traitée par un excès d'acide oxalique, fournit un précipité d'oxalate d'urée et d'oxalate de calcium : toutefois l'oxalate d'urée reste dissous en majeure partie. Leur solution aqueuse, traitée par la potasse, exempte de carbonate, précipite faiblement.

En 1902, Werner (147) déclare que le sel en question est le nitrate d'hexa-uréo calcium et doit s'écrire $[\text{Ca} (\text{OC}(\text{NH}^2)^2)^6] (\text{NO}^3)^2$ par analogie avec le nitrate d'hexa-uréo chrome.

TITRE V

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU STRONTIUM

1° URÉE ET CHLORURE DE STRONTIUM. — En 1845, Werther (129) dit : « En traitant une solution d'urée par une solution de chlorure de strontium, j'ai obtenu un composé extrêmement déliquescent, que je n'ai pas examiné de plus près, attendu qu'en le décomposant par la chaleur, il se dégagait si peu de gaz ammoniac, que le produit ne devait renfermer que peu d'urée. »

2° URÉE ET NITRATE DE STRONTIUM. — En 1845, Werther (129) n'a pu réussir à combiner l'urée au nitrate de strontium $(\text{NO}^3)^2 \text{Sr}$, $4\text{H}^2\text{O}$: ce dernier cristallise seul.

TITRE VI

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU BARYUM

1° URÉE ET CHLORURE DE BARYUM. — En 1845, Werther (129) n'a pu réussir à combiner l'urée au chlorure de baryum BaCl^2 , $2\text{H}^2\text{O}$.

2° URÉE ET NITRATE DE BARYUM. — En 1845, Werther (129) n'a pu réussir à combiner l'urée au nitrate de baryum $(\text{NO}^3)^2 \text{Ba}$: ce dernier cristallise seul au sein de la solution.

TITRE VII

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU MAGNÉSIUM

1° URÉE ET BROMURE DE MAGNÉSIUM :

6 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, MgBr^2 .

Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Mg 24,5, Br 160, O 96 : Total 544,5, ou Urée 360, Bromure 184,5 : Total 544,5. — *Composition centésimale :* C 13,223, H 4,408, N 30,854, Mg 4,499, Br 29,385, O 17,631 : Total 100, ou Urée 66,116, Bromure 33,884 : Total 100.

En 1907, Boris N. Menshutkin (139) a rendu vraisemblable l'existence de ce composé. (Voir 2°).

Nota. — Suivant les vues de Werner, il y aurait lieu de le formuler $[\text{Mg} (\text{OC} (\text{NH}^2)^2)^6] \text{Br}^2$.

2° URÉE ET BROMURE DE MAGNÉSIUM :

4 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, MgBr^2 .

Composition moléculaire : C 48, H 16, N 112, Mg 24,5, Br 160, O 64 : Total 424,5 ou Urée 240, Bromure 184,5 : Total 424,5. — *Composition centésimale :* C 11,307, H 3,769, N 26,384, Mg 5,772, Br 37,691, O 15,077 : Total 100, ou Urée 56,537, Bromure 43,463 : Total 100.

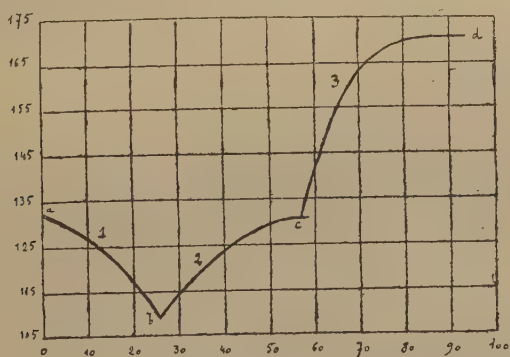
En 1907, Boris N. Menshutkin (139) étudiant la solubilité de MgBr^2 dans l'urée, obtient les résultats suivants :

Poids o/o du composé $4\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$: 0; 9,5; 17,2; 21,8; 24,2; 29,8; 35; 41,6; 45,5; 58; 60; 60,7; 67,2; 71,4; 83,7; 96.

Points de fusion correspondants: 132; 126; 120; 114; 108,5; 115; 120; 125; 127; 130; 130; 145; 160; 165; 170; 171.

Soit un système de coordonnées rectangulaires. Portons en abscisses, les poids o/o du composé $4\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$, et en ordonnées les points de fusion correspondants. Nous obtenons le diagramme 9.

Points de fusion.



Poids o/o du composé $4\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$
Diagramme 9

Le point *a* est le point de fusion de l'urée 132°. La courbe 1 indique l'abaissement du point de fusion produit par l'addition du composé $6\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$. Le point eutectique *b* est à 108° (24° au-dessous du point de fusion de l'urée). La composition du système en ce point est environ 26 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$.

La courbe 2 est la courbe de solubilité du composé $6\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$ dans l'urée. Le point *c* qui la termine est à 130°5 : la composition du système en ce point est 9,2 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{MgBr}^2$.

La courbe 3 a trait au composé 4 CO (NH)_2^2 , MgBr^2 . Ce produit se décompose déjà à $158-170^\circ$ avec effervescence de la masse semi-liquide. En conséquence, la courbe n'a pas été poursuivie au delà de la composition $4,4 \text{ CO (NH)}_2^2$, MgBr^2 . La forme rectiligne de la partie supérieure de la courbe 3 est vraisemblablement due à une décomposition commençante.

3° URÉE ET IODURE DE MAGNÉSIUM : 6 CO (NH)_2^2 , MgI^2 .
Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Mg 24,5, I 254, O 96 : Total 638,5, ou Urée 360, Iodure 278,5 : Total 638,5. — *Composition centésimale :* C 11,276, H 3,759, N 26,312, Mg 3,837, I 39,781, O 15,035 : Total 100, ou Urée 56,382, Iodure 43,618 : Total 100.

En 1907, Boris N. Menshutkin (139) renonce à étudier le système Urée — MgI^2 à cause des produits de décomposition qui prennent naissance. Il admet toutefois l'existence du composé mentionné.

4° URÉE ET NITRATE DE MAGNÉSIUM :
 4 CO (NH)_2^2 , $(\text{NO}^3)^2 \text{ Mg}$.

Composition moléculaire : C 48, H, 16, N 140, Mg 24,5, O 160 : Total 388,5 ou Urée 240, Nitrate 148,5 : Total 388,5. — *Composition centésimale :* C 12,355, H 4,118, N 36,036, Mg 6,307, O 41,184 : Total 100, ou Urée 61,776, Nitrate 38,224 : Total 100.

En 1845, Werther (129) dissout de l'urée et du nitrate de magnésium dans l'alcool absolu et soumet la solution à une évaporation lente dans le vide pneumatique : au bout de peu de temps, il se dépose de gros prismes rhombiques, brillants, à facettes terminales obliques, de composition 4 CO (NH)_2^2 , MgO , N^2O^5 [*Composition centésimale :* Calculé : Urée 61,776, MgO 10,425, N^2O^5 27,799 : Total 100. — Trouvé MgO 10,594, 10,24].

Ces cristaux, dont Werther donne les constantes cristallographiques, sont déliquescents et fondent à 85° , au bain-marie, en un liquide transparent, qui, après un

certain temps de refroidissement, présente, en quelques points, un début de cristallisation. La masse fondue, dissoute dans l'alcool absolu, régénère les cristaux primitifs par évaporation du dissolvant. Fortement chauffés, les cristaux se décomposent avec explosion comme ceux du composé calcique : le résidu est de lamagnésie.

Les cristaux sont facilement solubles dans l'eau. Ils ne se décomposent ni en solution aqueuse, ni en solution alcoolique, même à l'ébullition. La solution aqueuse, bouillie longtemps, puis traitée par NO^3Ag , ne donne pas de précipité : l'urée n'a donc pas été libérée, autrement elle se serait isomérisée en CONNH^4 qui aurait donné lieu à une précipitation de CONAg .

La solution concentrée du sel, traitée par l'acide nitrique, ne laisse précipiter, sous forme de nitrate, qu'une partie de l'urée. — L'acide oxalique, même en grand excès, ne produit aucune précipitation. — La potasse, exempte de carbonate, se comporte de même.

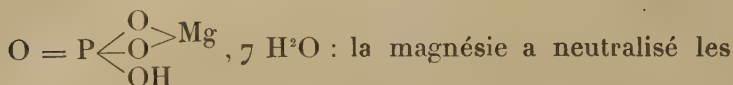
En le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, on a : $4 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, [(\text{NO}^3)^2\text{Mg} + 4 \text{SO}^4\text{H}^2 + 10 \text{H}^2\text{O} = 4 \text{CO}^2 + [\text{SO}^4\text{Mg}, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2, 6 \text{H}^2\text{O}] + 2 \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + 2 \text{NO}^3\text{NH}^4$. Par addition d'alcool, le sel double cristallise.

En 1902, Werner (147) déclare que le sel qui nous occupe doit s'écrire $[\text{Mg}(\text{OC}(\text{NH}^2)^2)^4](\text{NO}^3)^2$.

5° URÉE ET PHOSPHATE DE MAGNÉSIUM. — En 1903, Ch. Porcher et M. Brisac (140) essaient en vain de préparer le phosphate uréo-magnésien.

La thermochimie rend parfaitement compte de cette impuissance. — L'acide phosphorique $\text{O} \quad \text{P} \quad (\text{OH})^3$ possède 3 fonctions acides OH inégales. La première est une fonction acide fort (genre acide sulfurique), la deuxième une fonction acide faible (genre acide carbonique), la troisième une fonction acide très faible (genre phénol). — Le phosphate neutre de magnésium

(ou acide magnésio-phosphorique) a pour formule



2 fonctions acides les plus puissantes de l'acide phosphorique : il ne reste plus à l'état libre que la fonction acide très faible. — Si donc l'acide magnésio-phosphorique agit sur une base puissante, la salification aura lieu : c'est ainsi qu'en présence de l'ammoniaque, il se forme le



6 H₂O (phosphate ammoniaco-magnésien).

Si au contraire l'acide magnésio-phosphorique agit sur une base faible, la salification ne se produit pas : c'est ce qui se passe en présence d'urée.

(Nous objecterons toutefois que l'on connaît le Phénate d'urée : la carbamide peut donc se combiner avec des corps à fonction acide très faible).

TITRE VIII

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU ZINC

1^o ZINCO-URÉE : CO (NH)² Zn.

Composition moléculaire : C 12, H 2, N 28, Zn 65,5, O 16 : Total 123,5. — *Composition centésimale* : C 9,717, H 1,619, N 22,672, Zn 53,036, O 12,956 : Total 100.

En 1883, H. Gal (141) déclare que le zinc-éthyle réagit sur l'urée, même à froid : on observe un dégagement abondant d'éthane et il se forme de l'urée zincique comparable à l'urée argentique de Liebig. $\text{CO (NH)}^2 + \text{Zn (CH}_2 - \text{CH}_3)^2 = \text{CO (NH)}^2 \text{Zn} + 2 (\text{CH}_3 - \text{CH}_3)$.

Le produit est décomposable par l'eau $\text{CO (NH)}^2 \text{Zn} + 2 \text{ H. OH} = \text{CO (NH)}^2 + \text{Zn (OH)}^2$.

2° URÉE ET CHLORURE DE ZINC : $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ ZnCl}^2$.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 56, Zn 65,5, Cl 71, O 32 : Total 256,5, ou Urée 120, Chlorure 136,5 : Total 256,5. — *Composition centésimale* : C 9,357, H 3,119, N 21,832, Zn 25,536, Cl 27,680, O 12,476 : Total 100, ou Urée 46,784, Chlorure 53,216 : Total 100).

En 1857, C. Neubauer et G. Kerner (142) préparent :
 1° Une solution d'urée dans l'alcool absolu ; 2° une solution de chlorure de zinc dans l'alcool absolu. Ils mélangent les 2 solutions : il ne se forme aucun précipité. Ils concentrent fortement la liqueur par évaporation : il ne se produit encore aucune trace de cristallisation. Ils laissent la solution sirupeuse épaisse s'évaporer sur acide sulfurique : ils obtiennent, au bout de quelques jours, des cristaux glandulaires, de grande beauté, d'éclat vitreux, constitués par de l'urée, du chlorure de zinc, et du chlorozincate d'urée. La cristallisation, une fois amorcée, se poursuit activement. On recueille les cristaux, on les lave à l'alcool absolu, on les exprime, on les dissout dans le moins possible d'alcool absolu et on les fait recristalliser. On les dessèche finalement à l'alcool, puis sur acide sulfurique. L'analyse leur assigne la formule $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ Zn Cl}^2$ (Trouvé : Urée 46,7, Zn 25,3, Cl 27,6, 27,3).

Cette combinaison est très déliquescente et, par suite, se dissout très facilement dans la plus légère quantité d'eau. Elle est soluble dans l'alcool, même absolu.

L'acide nitrique donne dans sa solution aqueuse un précipité de nitrate d'urée : l'acide oxalique donne de même un précipité d'oxalate d'urée. Avec NO^3Ag , on a
 $2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2, \text{ Zn Cl}^2 + 2 \text{ NO}^3\text{Ag} + 6 \text{ H}^2\text{O} = 2 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2 + (\text{NO}^3)^2 \text{ Zn}, 6 \text{ H}^2\text{O} + 2 \text{ AgCl}$.

TITRE IX

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CADMIUM

URÉE ET CHLORURE DE CADMIUM : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, Cd Cl^2 .
Composition moléculaire : C 12, H 4, N 28, Cd 112,5, Cl 71, O 16 : Total 243,5, ou Urée, 60, Chlorure 183,5 : Total 243,5.—*Composition centésimale* : C 4,928, H 1,643, N 11,499, Cl 46,201, Cd 29,158, O 6,571 : Total 100, ou Urée 24,641, Chlorure 75,359 : Total 100.

En 1857, C. Neubauer et G. Kerner (142) préparent : 1° une solution d'urée dans l'alcool absolu ; 2° une solution de chlorure de cadmium dans l'alcool absolu. Ils mélangent les deux solutions filtrées et refroidies : le chlorocadmiate d'urée se sépare aussitôt sous forme d'une farine cristalline blanche, dense, qui, sous le microscope, se résout en cristaux glandulaires très fins.— En dissolvant dans l'eau des quantités équimoléculaires d'urée et de chlorure de cadmium, et laissant la solution s'évaporer sur acide sulfurique, les auteurs obtiennent encore le chlorocadmiate d'urée qui se sépare peu à peu en aiguilles glandulaires jolies, grosses et abondantes. — Enfin en dissolvant dans l'eau des quantités équimoléculaires d'urée et de chlorure de cadmium, précipitant le sel par l'alcool, redissolvant dans l'eau, et évaporant graduellement la solution, les auteurs obtiennent le composé en cristaux volumineux.

Le chlorocadmiate d'urée a pour formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, Cd Cl^2 (Trouvé : Urée 24,4, Cd 46,2, Cl 29,7, 29,4).

Chauffé modérément sur la lame de platine, ce sel fond avec émission de vapeurs blanches : il reste comme résidu du CdCl^2 fondu.

Le sel est extrêmement soluble dans l'eau et pas incomplètement insoluble dans l'alcool. L'acide nitrique donne immédiatement, dans sa solution aqueuse, un précipité de nitrate d'urée. L'acide oxalique donne de même de l'oxalate d'urée. Avec H^2S , on a $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{CdCl}^2 + \text{H}^2\text{S} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl} + \text{HCl} + \text{CdS}$. Avec NO^3Ag , on a $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{CdCl}^2 + 2 \text{NO}^3 \text{Ag} + 4 \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + (\text{NO}^3)^2 \text{Cd}, 4 \text{H}^2\text{O} + 2 \text{AgCl}$.

TITRE X

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU FER

URÉE ET FERROCYANURE DE POTASSIUM. — On a donné le nom de Ferrocyanure de potassium et d'urée (Hydroferrocyanate de potasse et d'urée) à une combinaison (ou plutôt à un mélange) des deux constituants, qui a été préconisé, sur la foi du D^r Baud, comme succédané du sulfate de quinine, et qui est complètement tombé dans l'oubli. Huraut, qui a étudié ce produit, a vu qu'en faisant dissoudre ensemble de l'urée et du ferrocyanure de potassium $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^4, 3 \text{H}^2\text{O}$ on obtient des dépôts cristallins, contenant ces deux corps en proportions très variables, et à l'état de simple mélange.

TITRE XI

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CHROME

En 1882, W.-J. Sell (143) découvre ces composés intéressants, les dénomme Sels de chromio-urée et leur assigne la formule générale $[(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^{12} \text{Cr}^3] \text{X}^6, 2n \text{H}^2\text{O}$ dans laquelle X représente un élément ou un radi-

cal monovalent tel que Cl, Br, NO^3 , etc. L'urée agit dans ces composés à la façon de l'ammoniaque.

Sell remarque, à juste titre pour l'époque, qu'on ne connaît pas les sels chrom-ammoniés correspondants $[(\text{NH}^3)^{12}\text{Cr}^3]\text{X}^6$, $2n \text{H}^2\text{O}$. Par contre, on connaît des sels cobalt-ammoniés analogues : ce sont les sels lutéo-cobaltiques $[(\text{NH}^3)^{12}\text{Co}^3]\text{X}^6$, $2n \text{H}^2\text{O}$. Sell ne développe pas les formules.

En 1884, Jorgensen (144) découvre les sels lutéo-chromiques.

En 1889, Sell (145) décrit de nouveaux composés de chromio-urée, toujours sans développement de formules.

En 1892, et postérieurement, J. et E. Petersen (146) démontrent, par des déterminations cryoscopiques, que les cobaltamines renferment un seul atome de cobalt et non deux : les sels de Sell doivent s'écrire $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^3)^2)^6]\text{X}^3$, $n \text{H}^2\text{O}$ et les sels lutéo-cobaltiques $[\text{Co}(\text{NH}^3)^6]\text{X}^3$, $n \text{H}^2\text{O}$.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) décrivent, sous le nom de sels d'Hexa-uréo chrome, de nouveaux représentants de la série découverte par Sell.

En 1903, P. Pfeiffer (148) apporte une petite contribution à la question.

Quelle est la formule de constitution des combinaisons que nous allons avoir à décrire ?

Les sels cobalt-ammoniés ou cobalt-amines comprennent :

1° Les cobalto-amines, dérivées du protoxyde de cobalt CoO , ou de son hydrate $\text{Co}(\text{OH})^2$. Type CoX^2 , $n \text{NH}^3$;

2° Les cobalti-amines, dérivées du sesquioxyde de cobalt Co_2O^3 , ou de son hydrate $\text{Co}(\text{OH})^3$. Type CoX^3 , $n \text{NH}^3 = [\text{Co}(\text{NH}^3)^n]\text{X}^3$ où $n = 6, 5, 4, 3, 2$;

3° Les cobaltamines polymétalliques.

Les cobalti-amines, qui seules nous intéressent, ren-

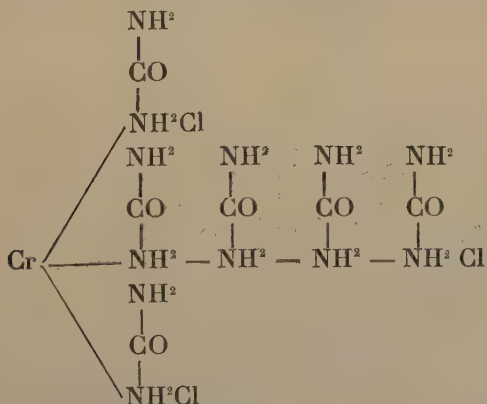
ferment entre autres les Hexamines $[\text{Co}(\text{NH}^3)^6] \text{X}^3$ ou sels lutéo-cobaltiques, ainsi dénommés à cause de leur nuance jaune (luteus).

Ceci posé, 2 systèmes se trouvent en présence.

1^o Système de Jorgensen-Blomstrand (149). Ce système est basé *a*) sur l'invariabilité de la valence; *b*) sur le principe suivant : les radicaux dissimulés, qui semblent inséparables du métal, lui sont directement liés, tandis que les radicaux non dissimulés ne sont liés au métal que de loin et par l'intermédiaire des groupements NH^3 . En conséquence, le chlorure lutéo-cobaltique, dont le chlore est intégralement précipitable à froid, aura pour formule rationnelle



Si nous adoptons ces idées, le chlorure de chromiourée de Sell. dont le chlore est intégralement précipitable à froid, doit avoir pour formule



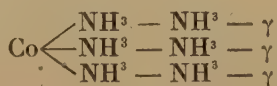
2^o Système de A. Werner (150). Ce système est basé : *a*) sur la variabilité de la valence : il existe des valences principales (Haupt valenzen) et des valences accessoires (Neben valenzen); *b*) sur la fixité de l'indice de coordination (nombre constant d'atomes ou de groupes

d'atomes qui s'unissent directement à un atome de métal : pour le cobalt et le chrome, cet indice est 6).

Pour mieux nous faire comprendre, nous empruntons à Werner (151) l'exemple suivant : le perchlorate lutéo-cobaltique, dans l'hypothèse des valences ordinaires, a pour formule.

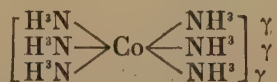


Le perchlorate luteo-cobaltique, dans l'hypothèse des valences accessoires, peut s'écrire.



en représentant par γ le complexe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \text{ Cl } \text{O} \end{array}$

Le perchlorate lutéo-cobaltique, dans l'hypothèse de la coordination, doit s'écrire.



Ceci posé, les sels qui ont leurs 6 atomes d'N en liaison directe avec le cobalt ou le chrome, sont jaunes (sels lutéo-cobaltiques). Les sels de chromio-urée ayant une coloration qui varie du bleu vert au jaune vert, il faut admettre que la liaison de l'urée au chrome a lieu, non par l'azote, mais par l'oxygène. — D'ailleurs la base des sels de chromio-urée se comporte plutôt comme un hydrate métallique que comme un hydrate de métal ammonium : ainsi, en solution aqueuse, on peut la déplacer de ses sels par un alcali, puis la précipiter par l'alcool : on agirait ainsi pour l'obtention d'un hydrate métallique et non pour celle d'un hydrate de métal

ammonium. D'autre part, la base libre précipitée n'est pas hygroscopique, n'attire pas CO^2 atmosphérique et a l'aspect de l'hydrate de chrome. — Enfin l'urée peut remplacer l'eau, molécule à molécule, dans les hydrates de métaux ne formant pas de sels métal-ammoniés, tels le calcium.

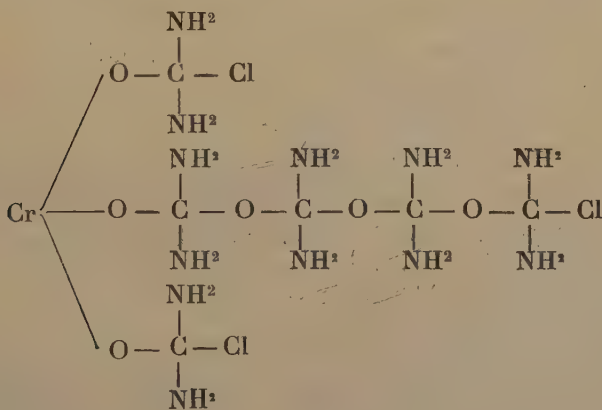
Donc, dans les sels d'hexa-uréo-chrome, l'urée est reliée au chrome par l'oxygène, et ce métalloïde possède le pouvoir de donner des dérivés d'addition par suite de la formation de sels d'oxonium.

En résumé. Werner admet les analogies suivantes :
 $[\text{Cr}(\text{OH}^2)^6] \text{Cl}^3$ chlorure d'hex-aquo-chrome (chlorure chromique hydraté $\text{CrCl}^3, 6\text{H}^2\text{O}$).

$[\text{Cr}(\text{O} = \text{C N}^2\text{H}^4)^6] \text{Cl}^3$ chlorure d'hexa-uréo-chrome ($\text{CrCl}^3, 6 \text{CO}(\text{NH}^2)^2$)

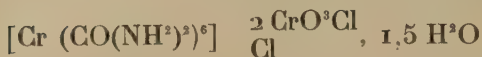
$[\text{Cr}(\text{NH}^3)^6] \text{Cl}^3$ chlorure d'hex-amino-chrome, classiquement : ($\text{CrCl}^3, 6 \text{NH}^3$).

Nous ne le suivrons pas plus loin dans le champ des hypothèses. Remarquons simplement qu'en reliant l'urée au chrome par l'intermédiaire de l'oxygène, on pourrait attribuer au chlorure d'hexa-uréo-chrome la formule suivante, peu vraisemblable d'ailleurs, mais dans laquelle on tient compte des valences habituelles.



Il nous reste maintenant à décrire méthodiquement les composés de la série :

1° CHLORO-BICHLOROCHROMATE D'HEXA-UREO-CHROME :

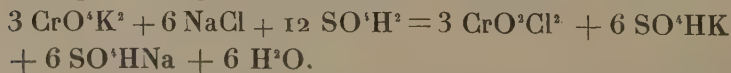


SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 72, H 27, N 168, Cr 156, Cl 106,5, O 216 : Total 745,5. ou Urée 360, Chloro-bichlorochromate chromique 358,5, Eau 27 : Total 745,5. — *Composition centésimale* : C 9,658, H 3,622, N 22,535, Cr 20,925, Cl 14,286, O 28,974 : Total 100, ou Urée 48,290, Chloro-bichlorochromate chromique, 48,088, Eau 3,622 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 24, N 168, Cr 156, Cl 106,5, O 192 : Total 718,5 ou Urée 360, Chloro-bichlorochromate chromique 358, 5 : Total 718,5. — *Composition centésimale* C 10,021, H 3,340, N 23,382, Cr 21,712, Cl 14,823, O 26,722 : Total 100, ou Urée 50,104, Chloro bichlorochromate chromique 49,896 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $6 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{CrO}^3, \text{Cr Cl}^3$.

En 1834, Wohler (152), puis ultérieurement d'autres chimistes, trouvent qu'en distillant un mélange de chromate (ou de bichromate) de potassium, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique, il se forme de l'acide chlorochromique ou chlorure de chromyle, lequel constitue un liquide rouge foncé.



En 1871, Heintze (153), en 1886, Rideal (154) étudient l'action du chlorure de chromyle sur l'ammoniaque. Rideal propose l'équation suivante :



En 1882, Sell (143) étudie l'action du chlorure de chro-

myle sur l'urée, mais ne parvient pas à reconnaître le produit initial de la réaction. En 1889, Sell (145) reprend cette étude et aboutit aux conclusions suivantes. Quand on mouille de l'urée, pulvérisée et soigneusement desséchée, avec du chlorure de chromyle et qu'on agite vigoureusement le mélange, la température s'élève considérablement et il se forme du chloro-bichlorochromate d'hexa-uréo-chrome :

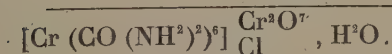
$$13 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2 + 9 \text{ CrO}_2\text{Cl}_2 = 2 \left[\text{Cr (CON}^2\text{H}^4\text{)}^6 \frac{2 \text{ CrO}_3\text{Cl}}{\text{Cl}} \right] + 2 \text{ CrCl}_3 + \text{CrO}_3 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ Cl}_2$$

[780 + 1395 = 1437 + 317 + 100 + 36 + 44 + 28 + 213 d'où 100 + 178,846 = 184,231 + 40,641 + 12,820 + 4,615 + 5,641 + 3,590 + 27,308]. Sell ne donne pas de détails, mais déclare que cette équation rend compte des résultats expérimentaux. Pour obtenir les meilleurs rendements, il faut opérer dans des tubes étroits, sur 3 gr. d'urée au maximum.

Dissous dans une solution chaude de 1 volume HCl pour 6 volumes d'eau, le sel cristallise par refroidissement en fixant 1,5 molécules d'eau. Le sel cristallisé est jaune brun [Trouvé : Sel hydraté : Eau 3,48, 3,63 ; Sel anhydre : Cr du radical chromio-urée 7, CrO₃ 27,68, 27,53, 27,63. Cl total 14,78].

Ce composé est insoluble dans tous les dissolvants usuels, ou est décomposé par eux ; un seul dissolvant le laisse inaltéré : c'est le mélange 1 vol. HCl pour 6 vol. Eau. — Dans l'eau, il se décompose immédiatement avec mise en liberté d'HCl et formation de chloro-bichromate vert sombre (voir ce sel). — Dans l'alcool, il se décompose avec production de chlorure (voir ce sel) : il se forme également les produits habituels de l'action de l'anhydride chromique sur l'alcool.

2° CHLORO-BICHROMATE D'HEXA-URÉO CHROME :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire*: C 72, H 26, N 168, Cr 156, Cl 35,5, O 224 : Total 681,5, ou Urée 360, Chloro-bichromate chromique 303,5, Eau 18 : Total 681,5. — *Composition centésimale* : C 10,565, H 3,815, N 24,651, Cr 22,891, Cl 5,209, O 32,869 : Total 100, ou Urée 52,825, Chloro-bichromate chromique 44,534, Eau 2,641 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire*: C 72, H 24, N 168, Cr 156, Cl 35,5, O 208 : Total 663,5, ou Urée 360, Chloro-bichromate chromique 303,5 : Total 663,5. — *Composition centésimale* : C 10,852, H 3,617, N 25,320, Cr 23,512, Cl 5,350, O 31,349 : Total 100, ou Urée 54,258, Chloro-bichromate chromique 45,742 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $18 \text{ CO (NH}^2\text{)}^2$, 6 CrO^3 , Cr^2O^3 , CrCl^3 .

En 1882, Sell (143) obtient ce composé en reprenant par l'eau le produit de l'action du chlorure de chromyle sur l'urée.

En 1889, Sell (145) s'aperçoit que ce sel résulte de la décomposition du chloro-bichlorochromate initialement formé. Pour simplifier l'écriture, représentons par Ur la molécule d'urée $\text{CO (NH}^2\text{)}^2$. On peut formuler comme suit : $(\text{CrUr}^6) (2 \text{ CrO}^3\text{Cl}) \text{ Cl, } 1,5 \text{ H}^2\text{O} + 0,5 \text{ H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6) (\text{Cr}^2\text{O}^7) \text{ Cl, H}^2\text{O} + 2 \text{ HCl}$.

Pour le purifier, on le dissout dans une solution chaude contenant 1 vol. d'HCl pour 9 vol. d'eau : par refroidissement, il se dépose inaltéré en cristaux vert sombre [Trouvé : Sel hydraté : C 10,55, H 4, N 24,61, Cr du radical chromio-urée 7,56, CrO^3 29,74, 29,77, 29,70, Cl 5,21, 5,35, Eau 2,69, 2,61].

Les cristaux sont insolubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Ils se dissolvent dans l'eau bouillante, mais avec décomposition : $3 [(\text{CrUr}^6) (\text{Cr}^2\text{O}^7) \text{ Cl, H}^2\text{O}] + 3 \text{ H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6)^2 (\text{Cr}^2\text{O}^7)^3, 3 \text{ H}^2\text{O} \pm (\text{CrUr}^6) \text{ Cl}^3, 3 \text{ H}^2\text{O}$.

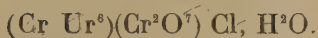
Ils se dissolvent sans altération dans une solution

contenant 1 vol. HCl pour 9 vol. d'eau. Ils se dissolvent dans une solution chaude contenant 1 vol. HCl pour 6 vol. d'eau, mais ils se décomposent : par refroidissement, il cristallise du chloro-bichlorochromate. On a l'équation ci-contre : $(\text{CrUr}^6) (\text{Cr}^2\text{O}^7) \text{Cl}, \text{H}^2\text{O} + 2 \text{HCl} = (\text{CrUr}^6) (2 \text{CrO}^3\text{Cl}) \text{Cl}, 1,5 \text{H}^2\text{O} + 0,5 \text{H}^2\text{O}.$

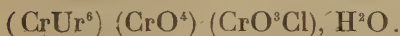
Ils se dissolvent dans un acide encore plus concentré en donnant un mélange de chloro-bichlorochromate et de chlorure.

A priori, on peut attribuer au sel 2 formules également vraisemblables.

1° Celle d'un chloro-bichromate :



2° Celle d'un chromato-chlorochromate :



La seconde formule doit être rejetée pour plusieurs raisons.

1° En poudre fine, un sel de formule 2 ne pourrait résister à l'action de l'eau froide pendant des semaines sans changement appréciable ;

2° Au sein de l'eau bouillante, un sel de formule 2 se décomposerait ainsi : $2 [(\text{Cr Ur}^6) (\text{CrO}^4) (\text{CrO}^3\text{Cl}), \text{H}^2\text{O}] = (\text{CrUr}^6)^2 (\text{CrO}^4)^2 (\text{Cr}^2\text{O}^7) + 2 \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}.$

Ce n'est pas le mode de décomposition qui a lieu :

3° Pour la recristallisation d'un sel de formule 2, on ne pourrait remplacer l'HCl par un chlorure tel KCl, NaCl. Or, cette substitution peut avoir lieu.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine les constantes cristallographiques du chloro-bichromate.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) indiquent la technique opératoire suivante qu'ils considèrent comme la plus avantageuse. Dans une capsule de porcelaine, on introduit 10 grammes d'urée finement pulvérisée et desséchée à 80°. On ajoute ensuite 1 gr. environ de chlorure de chromyle. Il se produit une réaction

énergique, accompagnée d'un fort dégagement de chaleur et d'une abondante émission de gaz (constitués surtout par du chlore et des oxydes d'azote). On remue vivement avec une cuiller de porcelaine pour répartir le plus promptement possible le chlorure de chromyle sur l'urée. Si l'on négligeait cette précaution, l'urée serait totalement brûlée là où il y aurait excès de chlorure. La réaction terminée, on laisse un peu refroidir, on ajoute de nouveau 1 gr. de chlorure de chromyle, on agite, on laisse refroidir. On recommence ainsi jusqu'à ce qu'on ait ajouté la totalité du chlorure (7 gr.). Vers la fin de l'opération, la quantité d'urée diminuant, la réaction tend à s'emballer à chaque addition de chlorure : il faut donc la surveiller et, s'il y a lieu, la modérer par immersion dans l'eau froide. (Il importe de remarquer qu'on ne peut refroidir d'emblée, le chlorure ne réagirait pas sur l'urée.). En introduisant un thermomètre dans la masse, on constate qu'à chaque addition de chlorure, la température s'élève à 105-125° : au début de l'expérience, elle atteint même 135°. Dans cette réaction, le produit qui se forme est une masse vert foncé, peu fluide après la première addition de chlorure, demeurant toujours épaisse, visqueuse, après la deuxième, prenant l'état pâteux à la fin. Si on ne réussit pas à obtenir la masse sous cet état, on tache d'y arriver par une nouvelle addition de chlorure. Si on est parti d'une urée insuffisamment desséchée, on échoue, et l'addition de chlorure est inutile. Quoi qu'il en soit, on réunit dans une grande capsule de porcelaine les produits obtenus dans plusieurs opérations, on les arrose avec de l'eau froide et on agite : par le repos, il se dépose un précipité vert de composition $(CrUr^6)(Cr^2O^7)Cl, H^2O$. On décante, on lave le précipité et on le sèche sur brique poreuse. 40 gr. d'urée fournissent 23 à 30 gr. de produit : 100 gr. d'urée en donneraient par suite 57,5 à

75. Or, d'après les équations de Sell, 13 mol. d'urée (780 gr.) donnent 2 mol. de $(\text{CrUr}^6)(2\text{CrO}^3\text{Cl})\text{Cl}$, 1,5 H^2O qui deviennent ultérieurement 2 mol. du composé $(\text{CrUr}^6)(\text{Cr}^2\text{O}^7)\text{Cl}$, H^2O soit $681,5 \times 2 = 1363$ gr. 100 d'urée devraient dès lors donner 174,743 gr. de produit. Il en résulte que le rendement est de 33 à 43 pour cent de la quantité théorique (moyenne 38 pour cent).

3^e BICHROMATE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6]^2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3, 3\text{H}^2\text{O}$.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 144, H 54, N 336, Cr 416, O 576 : Total 1526, ou Urée 720, Bichromate chromique 752, Eau 54 : Total 1526. — *Composition centésimale* : C 9,436, H 3,539, N 22,018, Cr 27,261, O 37,746 : Total 100. ou Urée 47,182, Bichromate chromique 49,279, Eau 3,539 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 144, H 48, N 336, Cr 416, O 528 : Total 1472 ou Urée 720, Bichromate chromique 752 : Total 1472. — *Composition centésimale* : C 9,783, H 3,261, N 22,826, Cr 28,261, O 35,869 : Total 100 ou Urée 48,913, Bichromate chromique 51,087 : Total 100.

En 1882, W.-J. Sell (143) obtient ce composé : c'est même le premier produit qu'il décrit. Il reconnaît que ce corps prend naissance par suite de la décomposition, par l'eau bouillante, d'un sel vert qu'il ne caractérise pas et qu'il reconnaîtra en 1889 comme étant le chlorobichromate d'hexa-uréo chrome. Nous avons formulé la genèse de ces produits.

Le bichromate cristallise en aiguilles brillantes vert olive [Trouvé : Sel hydraté : Eau 3,63, Sel anhydre : C 10,16, 10,05, 9,94, 9,85, 9,64, H 3,39, 3,55, 3,55, 3,43, N 23,40, 22,17, Cr du radical chromio-urée 7,44, 7,24, CrO^3 40,81, 40,73, 41,11].

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau chaude et se décompose par

ébullition de sa solution. Dissous dans l'eau, il donne des précipités cristallins verts avec le chlorure de platine et le ferrocyanure de potassium, mais non avec l'ammoniaque.

En 1889, W.-J. Sell (145) rapporte l'expérience suivante. En septembre 1887, on a dissous, dans une petite quantité d'eau froide, des poids sensiblement égaux d'urée et d'anhydride chromique. On a préparé 3 solutions semblables, on les a couvertes avec du papier filtre et on les a abandonnées à la température ordinaire. On les a examinées en mars 1888 : elles avaient changé de couleur et s'étaient épaissies par évaporation. Par addition d'eau, elles abandonnèrent une petite quantité de cristaux verts qui, séparés et recristallisés au sein de l'eau chaude, avaient tous les caractères du bichromate. En effet, par calcination du sel anhydre, on doit avoir $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)_2)_6]_2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3 = 4 \text{ Cr}^2\text{O}^3 + 9 \text{ CO}^2 + 3 \text{ CO} + 16 \text{ NH}^3 + 4 \text{ N}^2$ | 1472 = 608 + 396 + 84 + 272 + 112 d'où 100 = 41,304 + 26,902 + 5,707 + 18,478 + 7,609 — Trouvé Cr^2O^3 41,32]. Nous pouvons vraisemblablement écrire l'équation : $13 \text{ CO}(\text{NH}^2)_2 + 8 \text{ CrO}^3 + \text{H}^2\text{O} = [\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)_2)_6]_2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3, 3 \text{ H}^2\text{O} + \text{CO}^2 + \text{N}^2$.

Sell ajoute que le bichromate se forme en petite quantité quand on évapore à 600 une solution aqueuse renfermant un mélange d'urée et d'anhydride chromique.

4° CHLOROPLATINATE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)_2)_6]_2(\text{PtCl}^6)^3, 2 \text{ H}^2\text{O}$.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 144, H 52, N 336, Cr 104, Pt 585, Cl 639, O 224 : Total 2084, ou Urée 720, Chloroplatinate chromique 1328, Eau 36 : Total 2084. — *Composition centésimale* : C 6,910, H 2,495, N 16,123, Cr 4,990, Pt 28,071, Cl 30,662, O 10,749 : Total 100 ou Urée 34,549, Chloroplatinate chromique 63,724, Eau 1,727 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire*: C 144, H 48, N 336, Cr 104, Pt 585, Cl 639, O 192 : Total 2048, ou Urée 720, Chloroplatinate chromique 1328 : Total 2048. — *Composition centésimale*: C 7,031, H 2,344, N 16,406, Cr 5,078, Pt 28,565, Cl 31,201, O 9,375 : Total 100 ou Urée 35,156, Chloroplatinate chromique 64,844 : Total 100.

En 1882, W.-J. Sell (143) déclare que lorsqu'on traite une solution chaude de bichromate par une solution de chlorure platinique, il se forme par refroidissement des cristaux de chloroplatinate $(\text{CrUr}^6)^2 (\text{Cr}^2\text{O}^7)^3$; $3 \text{H}^2\text{O} + 3 [\text{PtCl}^6\text{H}^2, 6 \text{H}^2\text{O}] = (\text{CrUr}^6)^2 (\text{PtCl}^6)^3, 2 \text{H}^2\text{O} + 6 \text{CrO}^3 + 22 \text{H}^2\text{O}$.

Longues aiguilles soyeuses vertes [Trouvé : Sel hydraté : Eau 1,66, Sel anhydre : C 6,92, 6,66, 6,89, 7,23, H 2,48, 2,64, N 16,23, 16,29, Cr 5,04, 5,24, Pt 28,47, 28,35, 28,90, Cl 31,05, 30,48].

Ce composé est peu soluble dans l'eau chaude et très faiblement soluble dans l'eau froide.

En raison de cette solubilité négligeable dans l'eau froide, Sell le prépare, en outre, en partant des eaux de lavage et d'égouttage des autres sels d'hexa-uréo-chrome. Une ou deux cristallisations au sein de l'eau chaude suffisent pour le purifier complètement.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques. Prismes menus, vert jaunâtre, appartenant au système rhomboédrique.

5° CHLORURE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6] \text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O}$.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire*: C 72, H 30, N 168, Cr 52, Cl 106,5, O 144 : Total 572,5, ou Urée 360, Chlorure chromique 158,5, Eau 54 : Total 572,5. — *Composition centésimale*: C 12,576, H 5,240, N 29,345, Cr 9,083, Cl 18,603, O 25,153 : Total 100, ou Urée 62,882, Chlorure chromique 27,686, Eau 9,432 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 24, N 168, Cr 52, Cl 106,5, O 96 : Total 518,5, ou Urée 360, Chlorure chromique 158,5 : Total 518,5. — *Composition centésimale* : C 13,886, H 4,629, N 32,401, Cr 10,029, Cl 20,540, O 18,515 : Total 100, ou Urée 69,431, Chlorure chromique 30,569 : Total 100.

En 1882, W.-J. Sell (143) obtient ce composé en traitant, par l'eau et le chlorure de plomb, le sel vert que l'auteur reconnaîtra en 1889 comme étant le chlorobichromate. $(\text{CrUr}^6)(\text{Cr}^2\text{O}^7)\text{Cl}, \text{H}^2\text{O} + 2 \text{H}^2\text{O} + \text{PbCl}^2 = (\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + \text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb}$ $[681,5 + 36 + 278 = 572,5 + 423 \text{ d'où } 100 + 5,282 + 40,792 = 84,005 + 62,069]$.

Il l'obtient de la même manière en partant du bichromate. On a d'abord : $(\text{CrUr}^6)^2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3, 3 \text{H}^2\text{O} + \text{PbCl}^2 = 2 [(\text{CrUr}^6)(\text{Cr}^2\text{O}^7)\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}] + \text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb} + \text{H}^2\text{O}$. Le chlorobichromate se décompose à son tour comme nous l'avons vu, d'où finalement $(\text{CrUr}^6)^2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{PbCl}^2 = 2 [(\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O}] + 3 \text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb}$.

Dans les deux cas, on filtre pour éliminer le bichromate de plomb, puis on fait passer dans le filtrat un courant de gaz chlorhydrique : le chlorure se précipite en fines aiguilles soyeuses. On le purifie en le faisant recristalliser au sein de l'eau chaude.

Cristaux prismatiques, verts, brillants [Trouvé : Sel hydraté : Eau 9,33. Sel anhydre : C 13,85, H 4,70, Cr 9,94, Cl 20,48, 20,67].

Ce composé est très soluble dans l'eau chaude, moins dans l'eau froide et se décompose par ébullition de sa solution. Dissous dans l'eau et traité par le bichromate de potasse, il donne un précipité de bichromate d'hexauréo chrome. On a : $2 [(\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O}] + 3 \text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 = (\text{CrUr}^6)^2(\text{Cr}^2\text{O}^7)^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 6 \text{KCl} + 3 \text{H}^2\text{O}$. Sa solution aqueuse précipite par le chlorure de platine, le ferrocyanure de potassium, mais non par l'ammoniaque.

En 1889, W.-J. Sell (145) voit que le chloro-bichloro-chromate, dissous dans l'alcool, donne le chlorure correspondant, ainsi que les produits habituels de l'action de l'anhydride chromique sur l'alcool.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques. Cristaux vert émeraude, appartenant au système rhomboédrique. Absence de clivage.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) donnent la technique suivante. Dans une grande capsule de porcelaine, on introduit du chloro-bichromate avec son poids de chlorure de plomb, et on remue jusqu'à obtention d'un mélange homogène. On arrose ensuite avec une quantité d'eau telle que le mélange prenne une consistance pâteuse. Pour favoriser les échanges et les accélérer, on chauffe modérément au bain-marie. Le liquide, de vert foncé, devient vert bleuté et la masse jaunit. On décante. On épuise le résidu par l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité par HCl concentré. On réunit les produits obtenus, on filtre et on précipite par HCl. On exprime le précipité vert vif et, comme il contient toujours des traces de chlorure de plomb, on le fait cristalliser au sein de l'eau. 140 gr. de chloro-bichromate fournissent 76 gr. de chlorure : 100 gr. en donneraient 54,285 (au lieu de 84,005). Le rendement est 64,621 0/0 de la quantité théorique.

De même, dans une grande capsule de porcelaine, on réunit les filtrats provenant de la préparation du chloro-bichromate. On évapore au bain-marie jusqu'à commencement de précipitation. Par refroidissement, la totalité de la liqueur se prend en une masse cristalline qui est un mélange de chlorure et d'urée : on ne peut séparer ces deux substances par cristallisation.

Le chlorure cristallise en aiguilles vert vif, parfois capillaires, brillantes comme de la soie et groupées en touffes [Trouvé : Sel hydraté. Eau 9,132 : Sel

anhydre : N 32,48, 32,39, Cr 9,95]. En laissant sa solution aqueuse s'évaporer lentement à l'air, on obtient des cristaux bien formés, appartenant au système monoclinique.

Ce sel fond vers 155° avec dégagement gazeux.

À l'air, il se décompose peu à peu.

Par 1 heure et demie de chauffe à 65°, ou par séjour dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, il perd ses 3 molécules d'eau de cristallisation et devient anhydre. Sous cet état, il est extrêmement hygroscopique. Par séjour à l'air humide, le sel anhydre fixe de nouveau 3 molécules d'eau, mais, fait remarquable, ne les perd plus sous l'influence des déshydratants.

Le sel est facilement soluble dans l'eau bouillante : il est assez soluble dans l'eau froide. 1 gr. se dissout dans 9 gr. d'eau à 13° : on utilise généralement cette solution pour la préparation des autres sels. Il est difficilement soluble dans l'alcool.

Par évaporation de sa solution aqueuse, il se décompose en chlorure chromique et urée.

Une solution de 1 gr. de chlorure dans 18 gr. d'eau donne :

Avec le ferrocyanure de potassium, un magma cristallin de petites aiguilles vert olive ;

Avec le ferricyanure de potassium, un magma de petites aiguilles vert vif ;

Avec le fluorure d'ammonium, de longues aiguilles minces vert bleu, probablement de fluorure ;

Avec le dithionate de sodium, des aiguilles fines, vert vif, éclatantes, sans doute de dithionate ;

Avec le sublimé, un précipité amorphe vert pâle ;

Avec le pyro-antimoniate de potassium, un précipité amorphe vert pâle ;

Avec le phosphate de sodium, des aiguilles vert vif ;

Avec l'arséniate acide de potassium, des aiguilles vert vif.

Les auteurs déterminent enfin la conductibilité électrique, à 25°, du sel déshydraté à 65°. A cet effet, ils dissolvent 0,2074 gr. dudit sel dans 50 cm³ d'eau. — Pour les volumes 125, 250, 500, 1000, les conductibilités respectives (moyenne de 2 séries d'expériences sont 296.52, 315,4, 326, 340,47.

En 1903, P. Pfeiffer (148) réalise l'expérience suivante. On dissout dans l'eau 5 gr. de CrCl_3 , 6 H_2O et 6,75 gr. d'urée, d'où solution verte que l'on évapore au bain-marie le plus fortement possible. On reprend le résidu par une quantité d'eau telle que l'on obtienne une bouillie verte épaisse ; on chauffe jusqu'à ce qu'il se forme une solution verte claire, puis on filtre. Il se dépose rapidement des aiguilles vert bleuâtre bien formées, transparentes, du composé qui nous occupe. On évapore l'eau mère à siccité, on reprend le résidu par l'eau et on continue comme il a été dit : on augmente ainsi le rendement. On a : $\text{CrCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = [\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6] \text{Cl}_3, 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$ [266,5 + 360 = 572,5 + 54 d'où 5 + 6,754 = 10,741 + 1,013]. Pratiquement, on obtient, de premier jet, 5 gr. de produit ; par évaporation de la liqueur mère, 1 gr. encore ; soit en tout 5 + 1 = 6 gr. Rendement 6 pour 10,741, soit 55,86 pour 100.

Si on s'abstient d'évaporer à quasi-siccité, on abaisse le rendement. Si on évapore à la température ordinaire (et non au bain-marie) une solution aqueuse de chlorure chromique et d'urée, on n'obtient pas la copulation des produits.

On ne doit pas employer un excès d'urée, car on obtiendrait un mélange du sel cherché et d'urée, mélange qu'il serait difficile de séparer par cristallisations fractionnées.

Analyse du sel [Trouvé : Sel hydraté : N 29,18, 29,19, Eau 9,48. Sel anhydre : Cr 10,29 Cl 20,40.

6° SULFATE D'HEXA-URÉO CHROME.

[Cr (CO(NH²)²)⁶]³ (SO⁴)³, 10 H²O.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 144, H 68, N 336, Cr 104, S 96, O 544 : Total 1292, ou Urée 720, Sulfate chromique 392. Eau 180 : Total 1292. — *Composition centésimale* : C 11,146, H 5,263, N 26,006, Cr 8,050, S 7,430, O 42,105 : Total 100, ou Urée 55,727, Sulfate chromique 30,341, Eau 13,932 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 144, H 48, N 336, Cr 104, S 96, O 384 : Total 1112, ou Urée 720, Sulfate chromique 392 : Total 1112. — *Composition centésimale* : C 12,950, H 4,317, N 30,216, Cr 9,352, S 8,633, O 34,532 : Total 100, ou Urée 64,748, Sulfate chromique 35,252 : Total 100.

En 1882, W.-J. Sell (143) déclare qu'on obtient promptement ce composé en traitant une solution de chlorure par le sulfate d'argent $2[(\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3, 3\text{H}^2\text{O}] + 3\text{SO}^4\text{Ag}^3 + 4\text{H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6)^3 (\text{SO}^4)^3, 10\text{H}^2\text{O} + 6\text{AgCl}$. On filtre pour éliminer AgCl. On concentre le filtrat à une chaleur douce ou dans le vide.

On peut aussi, dans un mortier, agiter la solution chaude du chlorure avec la quantité convenable de sulfate d'argent. On filtre et, pendant le refroidissement du filtrat, on obtient une moisson abondante de cristaux.

Prismes courts, vert sombre [Trouvé : Sel hydraté : SO³ 18,54; Eau 13,98].

7° NITRATE D'HEXA-URÉO CHROME :

[Cr (CO(NH²)²)⁶] (NO³)³.

Composition moléculaire : C 72, H 24, N 210, Cr 52, O 240 : Total 598, ou Urée 360, Nitrate chromique 238 : Total 598. — *Composition centésimale* : C 12,040, H 4,013, N 35,117, Cr 8,696, O 40,134 : Total 100, ou Urée 60,201, Nitrate chromique, 39,799 : Total 100.

En 1882, W.-J. Sell (143) l'obtient rapidement en traitant le bichromate ou le chlorure par le nitrate d'argent $(\text{CrUr}^6)^2 (\text{Cr}^3\text{O}^7)^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 6 \text{NO}^3\text{Ag} = 2[(\text{CrUr}^6) (\text{NO}^3)^3] + 3 \text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ag}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}; (\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{NO}^3\text{Ag} = (\text{CrUr}^6) (\text{NO}^3)^3 + 3 \text{AgCl} + 3 \text{H}^2\text{O}$. Si on est parti de solutions chaudes et concentrées à point, il suffit de filtrer pour obtenir, au cours du refroidissement, une abondante récolte de cristaux.

Redissous dans l'eau, il se sépare, soit de sa solution saturée chaude, soit par évaporation spontanée, en prismes vert sombre, bien constitués [Trouvé N 35,46, Cr 8,94, 8,95].

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques. Les cristaux appartiennent au système oblique.

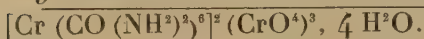
8° HYDROXYDE D'HEXA-URÉO CHROME. — En 1882, W.-J. Sell (143) pilonne, dans un mortier, du bichromate, de l'eau froide, et un léger excès d'hydrate de plomb précipité et pur $(\text{CrUr}^6)^2 (\text{Cr}^3\text{O}^7)^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{Pb} (\text{OH})^2 = 2[(\text{CrUr}^6) (\text{OH})^3] + 3 \text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb} + 3 \text{H}^2\text{O}$. Il sépare le bichromate de plomb par filtration, et détruit le petit excès d'hydrate de plomb par addition d'un peu de bichromate. Il obtient une solution verte, claire, alcaline, qui semble contenir l'hydroxyde en question, car, en la traitant par les réactifs appropriés, elle fournit les sels correspondants.

Même résultat en traitant le sulfate par l'hydrate de baryum. On a : $(\text{CrUr}^6)^2 (\text{SO}^4)^3, 10 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{Ba} (\text{OH})^2 = 2[(\text{CrUr}^6) (\text{OH})^3] + 3 \text{SO}^4\text{Ba} + 10 \text{H}^2\text{O}$.

On ne peut isoler l'hydroxyde et le soumettre à l'analyse. Sa solution aqueuse se décompose lentement à froid, plus rapidement à chaud, en perdant son alcalinité : il se sépare de l'hydrate chromique et l'urée reste en solution. $(\text{CrUr}^6) (\text{OH})^3 = \text{Cr} (\text{OH})^3 + 6 \text{Ur}$. — Si on additionne d'alcool sa solution aqueuse verte, la

majeure partie de l'hydroxyde se dépose sous forme d'un précipité vert clair, que l'on peut recueillir, redissoudre dans l'eau et reprécipiter par l'alcool sans altération. Il est difficile toutefois de prévenir la décomposition qui survient, notamment au cours de la dessiccation.

9° CHROMATE D'HEXA-URÉO CHROME :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 144, H 56, N 336, Cr 260, O 448 : Total 1244, ou Urée 720, Chromate chromique 452, Eau 72 : Total 1244. — *Composition centésimale* : C 11,575, H 4,502, N 27,010, Cr 20,900, O 36,013 : Total 100, ou Urée 57,878, Chromate chromique 36,334, Eau 5,788 : Total 100.

SEL ANHYDRE — *Composition moléculaire* : C 144, H 48, N 336, Cr 260, O 384 : Total 1172, ou Urée 720, Chromate chromique 452 : Total 1172. — *Composition centésimale* : C 12,287, H 4,096, N 28,669, Cr 22,184, O 32,764 : Total 100, ou Urée 61,433, Chromate chromique 38,567 : Total 100.

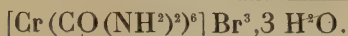
En 1889, W.-J. Sell (145) neutralise rigoureusement, par du carbonate d'ammonium, une solution saturée chaude de bichromate, d'où $(\text{CrUr}^6)_2(\text{Cr}^2\text{O}_7)_3, 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}(\text{ONH}^1)_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CrUr}^6)_2(\text{CrO}_4)_3, 4 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CrO}_4(\text{NH}_4)_2 + 3 \text{ CO}_2$.

Longues aiguilles vert sombre [Trouvé : Sel hydraté : Cr de chromio-urée 8,18, 8,17, CrO_3 24,21. Eau 5,98, 6,06.]

Cristaux efflorescents, devenant rapidement opaques par perte d'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude, et subissent en même temps une légère décomposition avec séparation de flocons bruns de chromate chromique $(\text{CrUr}^6)_2(\text{CrO}_4)_3, 4 \text{ H}_2\text{O} = 12 \text{ Ur} + (\text{CrO}_4)_3 \text{ Cr}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$.

Le sel est insoluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le benzène.

10° BROMURE D'HEXA-UREO CHROME :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 72, H 30, N 168, Cr 52, Br 240, O 144 : Total 706, ou Urée 360, Bromure chromique 292, Eau 54 : Total 706. — *Composition centésimale* : C 10,198, H 4,249, N 23,796, Cr 7,366 Br 33,994, O 20,397 : Total 100, ou Urée 50,991, Bromure chromique 41,360, Eau 7,649 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 24, N 168, Cr 52, Br 240, O 96 : Total 652, ou Urée 360, Bromure chromique 292 : Total 652. — *Composition centésimale* : C 11,043, H 3,681, N 25,767, Cr 7,975, Br 36,810, O 14,724 : Total 100, ou Urée 55,215, Bromure chromique 44,785 : Total 100.

En 1889, W.-J. Sell (145) traite le chloro bichromate par l'acétate de plomb, d'où acétate soluble. On a :
 $2[(\text{CrUr}^6)(\text{Cr}^2\text{O}^7)\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}] + 3[(\text{CH}^3.\text{COO})^2 \text{Pb}, 3 \text{H}^2\text{O}]$
 $= 2[(\text{CrUr}^6)(\text{CH}^3.\text{COO})^3] + 2 \text{Cr}^2\text{O}^7\text{Pb} + \text{PbCl}^2 + 11 \text{H}^2\text{O}.$
 Il filtre pour éliminer bichromate et chlorure de plomb. Il dissout dans le filtrat des cristaux de KBr : le bromure se précipite. $(\text{CrUr}^6)(\text{CH}^3.\text{COO})^3 + 3 \text{KBr} + 3 \text{H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6) \text{Br}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{CH}^3.\text{COOK}.$ Il recueille le précipité, l'égoutte, le lave et le fait recristalliser au sein de l'eau chaude.

Cristaux prismatiques verts, brillants [Trouvé : Sel hydraté : Br 34,11, Eau 7,62].

Le sel est assez soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, insoluble dans les solutions concentrées de bromures alcalins, et dans les dissolvants organiques usuels.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques. Absence de clivage.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) indiquent ce qui suit. On mélange 20 cm³ d'une solution de chlorure (1 gr. = 18 gr. d'eau) avec la quantité calculée de

KBr en solution concentrée. Sur le moment, il ne se produit aucune précipitation : toutefois, au bout de quelque temps, et plus rapidement si on frotte les parois du vase avec un agitateur en verre, il se dépose un précipité vert vif, en flocons épais. On exprime ce précipité, on le lave 2 ou 3 fois avec une petite quantité d'eau glacée et on le fait recristalliser deux fois. On a : $(\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{KBr} = (\text{CrUr}^6) \text{Br}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{KCl}$.

Aiguilles vert vif, analogues à celles du chlorure [Trouvé : Sel hydraté : N 23,90, Cr 7,16, Eau 7,839].

Placé dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, le sel devient anhydre et très hygroscopique. Hydraté, il se décompose très vite à l'air et prend de ce chef une coloration vert bleu.

Il est très soluble dans l'eau.

Les auteurs déterminent enfin la conductibilité électrique, à 25°, du sel rendu anhydre par séjour dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. A cet effet, ils dissolvent 0,2608 gr. dudit sel dans 50 cm³ d'eau. Pour les volumes 125, 250, 500, 1000, les conductibilités respectives (moyenne de 2 séries d'expériences sont 290, 18, 308,9, 319,7, 335.

II° IODURE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6] \text{I}^3$.

Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, I 381, O 96 : Total 793, ou Urée 360, Iodure chromique 433 : Total 793. *Composition centésimale* : C 9,080, H 3,027, N 21,185, Cr 6,557, I 48,045, O 12,106 : Total 100, ou Urée 45,398, Iodure chromique 54,602 : Total 100.

En 1889, W.-J. Sell (145) le prépare de la même manière que le bromure $2 [(\text{CrUr}^6)(\text{Cr}^3\text{O}^7)\text{Cl}, \text{H}^2\text{O}] + 3 [(\text{CH}^3.\text{COO})^2 \text{Pb}, 3 \text{H}^2\text{O}] = 2 [\text{CrUr}^6)(\text{CH}^3.\text{COO})^3] + 2 \text{Cr}^3\text{O}^7\text{Pb} + \text{PbCl}^2 + 11 \text{H}^2\text{O}$, puis $(\text{CrUr}^6)(\text{CH}^3.\text{COO})^3 + 3 \text{KI} = (\text{CrUr}^6) \text{I}^3 + 3 \text{CH}^3.\text{COOK}$.

Il cristallise au sein de l'eau en longs prismes verts, brillants [Trouvé : I 47,88].

Il est insoluble dans les dissolvants organiques usuels.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques. Cristaux prismatiques terminés par des facettes rhomboédriques souvent inégalement développées.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) indiquent ce qui suit : A 20 cm³ d'une solution de chlorure (1 gr. = 18 gr. d'eau), on ajoute la quantité calculée de KI en solution concentrée. Le composé se dépose aussitôt sous forme d'un précipité dense vert bleu
 $(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{KI} = (\text{CrUr}^6) \text{I}^3 + 3 \text{KCl} + 3 \text{H}^2\text{O}.$

Après recristallisation, on obtient de belles aiguilles brillantes vert bleuté [Trouvé : N 21,15, 20,96, Cr 6,52].

Ce sel, étant anhydre, ne se décompose pas à l'air. — Il se distingue du chlorure et du bromure en ce qu'il est plus difficilement soluble dans l'eau et que sa solution aqueuse ne subit aucune décomposition par évaporation au bain-marie.

Les auteurs déterminent enfin la conductibilité électrique de ce sel à 25°. A cet effet, ils dissolvent 0,3172 gr. de produit dans 50 cm³ d'eau. Pour les volumes 125, 250, 500, 1000, les conductibilités respectives (moyenne de 2 séries d'expériences) sont 287,2, 306,0, 322,2, 338,7.

12° FERRICYANURE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr} (\text{CO} (\text{NH}^2)^3)^6] [\text{Fe} (\text{CN})^6], 4 \text{H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 144, H 32, N 252, Cr 52, Fe 56, O 160 : Total 696, ou Urée 360, Ferricyanure chromique 264, Eau 72 : Total 696. — *Composition centésimale* : C 20,690, H 4,598, N 36,207, Cr 7,471, Fe 8,046, O 22,988 : Total 100, ou Urée 51,724, Ferricyanure chromique 37,931, Eau 10,345 : Total 100.

SEL ANHYDRE. *Composition moléculaire* : C 144, H 24, N 252, Cr 52, Fe 56, O 96 : Total 624, ou Urée 360, Ferri-
cyanure chromique 264 : Total 624. — *Composition centésimale* : C 23,077, H 3,846, N 40,385, Cr 8,333, Fe 8,974, O 15,385 : Total 100, ou Urée 57,693, Ferri-
cyanure chromique 42,307 : Total 100.

En 1889, W.-J. Sell (145) l'obtient par addition de ferri-
cyanure de potassium à un sel soluble de la base $(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3$, $3 \text{H}^2\text{O} + \text{Fe} (\text{CN})^6\text{K}^3 + \text{H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6) [\text{Fe} (\text{CN})^6]$, $4 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{KCl}$.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau chaude d'où il cristallise en longues aiguilles prismatiques vert olive [Trouvé : Sel
hydraté : $\text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3$ 22,56, 22,73, Eau 10,02, 10,04].

Par grillage, on a
 $2 \{ [\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6] [\text{Fe} (\text{CN})^6], 4\text{H}^2\text{O} \} + 66 \text{O} = 24 \text{CO}^2 + 18 \text{N}^2 + 32 \text{H}^2\text{O} + \text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3$.

13° FERROCYANURE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6]^4 [\text{Fe} (\text{CN})^6]^3, 17 \text{H}^2\text{O}$.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 504, H 130, N 924, Cr 208, Fe 168, O 656 : Total 2590, ou Urée 1440, Ferrocyanure chromique 844, Eau 306 : Total 2590. — *Composition centésimale* : C 19,460, H 5,019, N 35,676, Cr 8,031, Fe 6,486, O 25,328 : Total 100, ou Urée 55,598, Ferrocyanure chromique 32,587, Eau 11,815 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 504, H 96, N 924, Cr 208, Fe 168, O 384 : Total 2284, ou Urée 1440, Ferrocyanure chromique 844 : total 2284. — *Composition centésimale* : C 22,066, H 4,203, N 40,455, Cr 9,107, Fe 7,356, O 16,813 : Total 100, ou Urée 63,047, Ferrocyanure chromique 36,953 : Total 100.

En 1889, W.-J. Sell (145) l'obtient par addition de ferrocyanure de potassium à un sel soluble de la base.

On a : $4 [(\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O}] + 3 [\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^4, 3 \text{H}^2\text{O}]$
 $= (\text{CrUr}^6)^4 [\text{Fe}(\text{CN})^6]^3, 17 \text{H}^2\text{O} + 12 \text{KCl} + 4 \text{H}^2\text{O}.$

Aiguilles vertes, peu solubles dans l'eau froide ou chaude, insolubles dans les dissolvants organiques usuels [Trouvé : Sel hydraté : $\text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^2\text{O}^3$ 21,03, 21,42, Eau 11,64, 11,90].

Par grillage, on a

$2 \{ [\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^3)^6]^4 [\text{Fe}(\text{CN})^6]^3, 17 \text{H}^2\text{O} \} + 237 \text{O} =$
 $84 \text{CO}^2 + 66 \text{N}^2 + 130 \text{H}^2\text{O} + 4 \text{Cr}^2\text{O}^3 + 3 \text{Fe}^2\text{O}^3.$

14° PICRATE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^3)^6] [\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{O}]^3, 4 \text{H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 288, H 38, N 294, Cr 52, O 496 Total : 1168, ou Urée 360, Picrate chromique 736, Eau 72 : Total 1168. — *Composition centésimale* : C 24,658, H 3,253, N 25,171, Cr 4,452, O 42,466 : Total 100, ou Urée 30,822, Picrate chromique 63,014, Eau 6,164 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition centésimale* : C 288, H 30, N 294, Cr 52, O 432 : Total 1096, ou Urée 360, Picrate chromique 736 : Total 1096. *Composition centésimale* : C 26,277, H 2,737, N 26,825, Cr 4,745, O 39,416 : Total : 100, ou Urée 32,847, Picrate chromique 67,153 : Total 100.

En 1889, W.-J Sell (145) obtient ce composé en ajoutant une solution aqueuse d'acide picrique à une solution d'un sel quelconque de la base

$(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 [\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3(\text{OH})] + \text{H}^2\text{O} =$
 $(\text{CrUr}^6) [\text{C}^6\text{H}^2(\text{NO}^2)^3\text{O}]^3, 4 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{HCl}.$

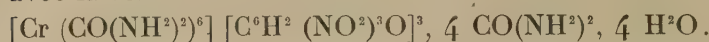
On fait recristalliser au sein de l'eau.

Belles aiguilles vert jaune [Trouvé : Sel hydraté : Cr^2O^3 5,35, correspondant à Cr 3,660, Eau 4,95, 5,07. Concorde mauvaise. L'auteur calcule d'ailleurs un pourcentage inexact, savoir Cr^2O^3 5,34 correspondant à Cr 3,653, Eau 5,04].

Quoi qu'il en soit, le sel se dissout facilement dans

l'alcool, faiblement dans le benzène et l'eau : il est pratiquement insoluble dans le chloroforme.

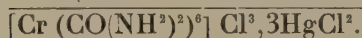
Nota. — Les résultats analytiques de Sell s'accordent avec la formule ci-dessous :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 336, H 54, N 406, Cr 52, O 560 : Total 1408, ou Urée 600, Picrate chromique 736, Eau 72 : Total 1408. — *Composition centésimale* : C 23,864, H 3,835, N 28,835, Cr 3,693, O 39,773 : Total 100, ou Urée 42,614, Picrate chromique 52,273, Eau 5,113 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 336, H 46, N 406, Cr 52, O 496 : Total 1336, ou Urée 600, Picrate chromique 736 : Total 1336. *Composition centésimale* : C. 25,150, H 3,443, N. 30,389, Cr 3,892, O 37,126 : Total 100, ou Urée 44,910, Picrate chromique 55,090 : Total 100.

15° CHLORURE DOUBLE D'HEXA-URÉO CHROME ET DE MERCURE (CHLORO-MERCURATED'HEXA-URÉO CHROME) :



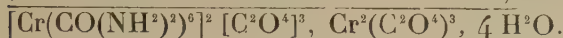
Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, Cl 319,5, Hg 600, O 96 : Total 1331,5, ou Urée 360, Chlorure chromique 158,5, Sublimé 813 : Total : 1331,5. — *Composition centésimale* : C 5,407, H 1,803, N 12,617, Cr 3,905, Cl 23,996, Hg 45,062, O 7,210 : Total 100, ou Urée 27,037, Chlorure chromique 11,904, Sublimé 61,059 : Total : 100.

En 1889, W.-J Sell (145) mélange des solutions de chlorure d'hexa-uréo chrome et de chlorure mercurique : il se produit un beau précipité cristallin vert pâle, formé d'écaillés micacées. On a : $(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{HgCl}^2 = (\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{HgCl}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}$. Trouvé. Cr^2O^3 5,97 5,93, Hg 44,49. 44,6.

Ce sel double est faiblement soluble dans l'eau froide,

modérément soluble dans l'eau chaude et insoluble dans les dissolvants organiques habituels.

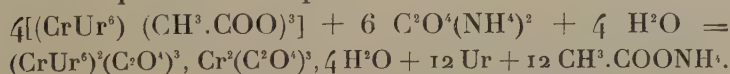
16° OXALATE DOUBLÉ D'HEXA-URÉO-CHROME ET DE CHROME
(CHROMI-OXALATE D'HEXA-URÉO CHROME) N° 1 :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 288, H 56, N 336, Cr 208, O 640 : Total 1528, ou Urée 720, Oxalate chromique 736, Eau 72 : Total 1528. — *Composition centésimale* : C 18,848, H 3,665, N 21,989, Cr 13,613, O 41,885 : Total 100, ou Urée 47,120, Oxalate chromique 48,168, Eau 4,712 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 288, H 48, N 336, Cr 208, O 576 : Total 1456, ou Urée 720. Oxalate chromique 736 : Total 1456. — *Composition centésimale* : C 19,780, H 3,297, N 23,077, Cr 14,286, O 39,560 : Total 100, ou Urée 49,451, Oxalate chromique 50,549 : Total 100.

En 1889, W.-J. Sell (145) traite une solution d'acétate par une solution saturée froide d'oxalate d'ammonium : il espère ainsi obtenir l'oxalate d'hexa-uréo chrome. Contre son attente, il se dépose lentement, pendant plusieurs jours, une grande quantité de cristaux du sel double qui nous occupe



Cristaux vert foncé, presque noir, avec des facettes excessivement brillantes. [Trouvé : Sel hydraté : C 18,31, N 22,19, Cr³O³ 19,37, Eau 4,70].

Ce sel est faiblement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau chaude et insoluble dans les dissolvants organiques habituels.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques.

Le sel cristallise dans le système rhombique et possède une hémiedrie bien marquée avec faces inclinées.

Les cristaux consistent en prismes bien développés avec une brachypinacoïde très profondément striée.

17° OXALATE DOUBLE D'HEXA-URÉO CHROME ET DE CHROME (CHROMI-OXALATE D'HEXA-URÉO CHROME) N° 2 :
 $[Cr (CO (NH^2)^3)^6]^{12} [C^2O^4]^3, Cr^2 (C^2O^4)^3, 29 H^2O.$

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire*: C 288, H 106, N 336, Cr 208, O 1040 : Total 1978, ou Urée 720, Oxalate chromique 736, Eau 522 : Total 1978. — *Composition centésimale*: C 14,560, H 5,359, N 16,987, Cr 10,516, O 52,578 : Total 100, ou Urée 36,401, Oxalate chromique 37,209, Eau 26,390 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition* donnée à propos du sel n° 1.

En 1889, W.-J. Sell (145) cherchant à obtenir l'oxalate par une nouvelle voie, chauffe pendant quelque temps, au sein de l'eau, du chlorure pur et de l'oxalate d'argent. Nouvelle déception. Après filtration, il obtient une abondante récolte de cristaux du sel double que nous décrivons $4[(CrUr^6) Cl^3, 3 H^2O] + 6 C^2O^4 Ag^2 + 17 H^2O = (CrUr^6)^2 (C^2O^4)^3, Cr^2 (C^2O^4)^3, 29 H^2O + 12 Ur + 12 Ag Cl.$

Cristaux vert sombre, appartenant au système anorthique. [Trouvé : Sel hydraté : $Cr^2O^3 15,41$ Eau 26,34].

Ce sel perd de l'eau, même en tube scellé, devient moins soluble et se convertit probablement en le composé n° 1.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine ses constantes cristallographiques. Cristaux vert foncé, à facettes brillantes, pour la plupart bien développées. Pas de clivage net.

18° PERIODURE D'HEXA-URÉO CHROME :
 $[Cr (CO (NH^2)^3)^6] I^3, 3 I^2.$

Composition moléculaire: C 72, H 24, N 168, Cr 52, I 1143, O 96 : Total 1555, ou Urée 360, Iodure chromique 433, Iode 762 : Total 1555. — *Composition centé-*

simale : C 4,630, H 1,543, N 10,804, Cr 3,344, I 73,505, O 6,174 : Total 100, ou Urée 23,151, Iodure chromique 27,846, Iode 49,003 : Total 100.

En 1889 W.-J. Sell (145) indique ce qui suit :

a) Quand on ajoute une solution chaude d'iode dans l'iodure de potassium, à une solution chaude et modérément concentrée d'iodure d'hexa-uréo chrome, il se produit en abondance, au cours du refroidissement, des écailles micacées transparentes rouge brun de periodure $(\text{CrUr}^6) \cdot \text{I}^3 + 3 \text{KI}^3 = (\text{CrUr}^6) \cdot \text{I}^3, 3 \text{I}^2 + 3 \text{KI}$.

b) Si on porte les solutions presque à ébullition avant de les mélanger ou si on opère avec des solutions plus diluées, notamment si la quantité d'iode ajoutée est faible, les cristaux de periodure qui se déposent ont la forme de longues aiguilles noires opaques, à reflet vert bien marqué, particularité qu'ils perdent partiellement au cours de la dessiccation.

c) De temps à autre, les deux formes cristallines se déposent de la même solution. Elles ont d'ailleurs même composition ; leur différence d'aspect tient sans doute à ce que certaines des faces de l'une sont autrement développées que les faces de l'autre. Toutes deux fournissent des cristaux en apparence identiques, quand ceux-ci se déposent par évaporation spontanée de leurs solutions alcooliques ou par refroidissement de leur solution presque bouillante dans KI aqueux ;

d) Le periodure se dissout facilement dans l'alcool, faiblement dans le benzène. Il se dissout dans le chloroforme à l'état de traces, juste de quoi communiquer à ce véhicule une coloration violette ;

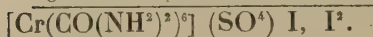
e) Résultats analytiques :

Variété Ecailles rouge brun : Trouvé : Cr 3,31, I 73,005, 73,143.

Variété Longues aiguilles noires : Trouvé Cr 3,36 I 73,43, 73,16.

En 1889, W.-J. Lewis (145) détermine les constantes cristallographiques du sel ayant cristallisé au sein de l'alcool. Prismes hexagonaux simples, terminés par la base. Pas de clivage net.

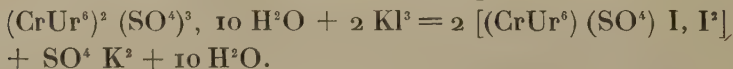
19° SULFATO-PERIODURE D'HEXA-URÉO CHROME



Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, S 32, I 381, O 160 : Total 889 ou Urée 360, Sulfato-iodure chromique 275, Iode 254 : Total 889. — *Composition centésimale* : C 8,099, H 2,700, N 18,898, Cr 5,849, S 3,599, I 42,857, O 17,998 : Total 100 ou Urée 40,495, Sulfato-iodure chromique 30,934, Iode 28,571 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $18 \text{ CO} (\text{NH}_2)_2, (\text{SO}_4)_3 \text{Cr}^2, \text{Cr} \text{I}^3, 3 \text{I}^2$.

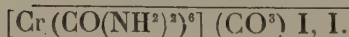
En 1889, W.-J. Sell (145) obtient ce composé en ajoutant une solution d'iode dans l'iodure de potassium, à une solution de sulfate ou de tout autre sel d'hexa-uréo chrome, contenant de l'acide sulfurique



Aiguilles soyeuses brun jaunâtre [Trouvé : Cr^2O^3 9,03, SO_4 11,11, 11,18, I total 41,93, 42,24, I du sulfato-iodure 16,14, I libéré par ébullition avec l'eau, et entraîné par la vapeur 26,18].

Ce sel est pratiquement insoluble dans l'eau froide, faiblement soluble dans l'eau chaude d'où, par refroidissement, il cristallise en aiguilles brunes (la présence de KI n'affecte pas l'action dissolvante de l'eau). Il est insoluble dans les dissolvants neutres habituels.

20° CARBONATO-PERIODURE D'HEXA-URÉO CHROME, N° 1 :



Composition moléculaire : C 84, H 24, N 168, Cr 52, I 254, O 144 : Total 726, ou Urée 360, Carbonato-iodure chromique 239, Iode 127 : Total 726. — *Composition centésimale* : C 11,570, H 3,306, N 23,140, Cr 7,163, I 34,986,

O 19,835 : Total 100, ou Urée 49,587, Carbonato-iodure chromique 32,920, Iode 17,493 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $18 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2, (\text{CO}^3)^3 \text{ Cr}^2, \text{Cr I}^3, \text{I}^3$.

En 1889, W.-J. Sell (145) traite une solution d'iodure d'hexa-uréo chrome par du sesquicarbonat d'ammonium, puis fait tomber goutte à goutte dans la liqueur une solution d'iode dans l'iodure de potassium. Il se produit un précipité jaunâtre, constitué par de fines aiguilles soyeuses.

En admettant pour le sesquicarbonat d'ammonium la formule de Divers (181) nous pouvons écrire $(\text{CrUr}^6) \text{I}^3 + \text{CO}^3(\text{NH}^2)^2, 2 \text{ CO}^3\text{HNH}^4, \text{H}^2\text{O} + \text{I} + 2 \text{ KI} = (\text{CrUr}^6) (\text{CO}^3)\text{I}, \text{I} + 2 \text{ CO}^3\text{HK} + 4 \text{ NH}^4\text{I} + \text{H}^2\text{O}$.

Les cristaux sont insolubles dans l'eau et les autres dissolvants neutres. Ils se décomposent par les acides avec effervescence et libération de la moitié de l'iode total [Trouvé : CO^3 5,84, Cr 7,18, I total 35,88, 35,98 I libéré par HCl 18,89, 19,23].

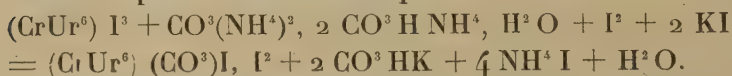
21° CARBONATO PERIODURE D'HEXA-URÉO CHROME N° 2 :
 $[(\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6) (\text{CO}^3)\text{I}, \text{I}^3]$.

Composition moléculaire : C 84, H 24, N 168, Cr 52, I 381, O 144 : Total 853, ou Urée 360, Carbonato-iodure chromique 239, Iode 254 : Total 853. — *Composition centésimale* : C 9,848, H 2,814, N 19,695, Cr 6,096, I 44,666, O 16,881 : Total 100, ou Urée 42,204, Carbonato-iodure chromique 28,019, Iode 29,777 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $18 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2, (\text{CO}^3)^3 \text{ Cr}^2, \text{Cr I}^3, 3 \text{ I}^2$.

En 1889, W.-J. Sell (145) préparant le composé précédent, remarque que, la quantité d'iodure d'hexa-uréo chrome mise en œuvre venant à diminuer par suite de la formation du sel n° 1, l'addition ultérieure d'iode n'entraîne plus la précipitation de fines aiguilles jaunâtres, mais celle de fines aiguilles brunes. *A priori*,

on pourrait croire qu'il se précipite du periodure d'hexa-uréo chrome (variété : longues aiguilles brunes). Il n'en est rien, car le produit formé est insoluble dans l'alcool ou dans une solution aqueuse de KI : il se forme d'ailleurs en présence d'un excès de carbonate d'ammonium. Ce produit n'est autre que le sel n° 2

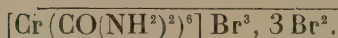


Les cristaux sont insolubles dans tous les dissolvants neutres et se décomposent par HCl avec effervescence et mise en liberté des deux tiers de l'iode total. [Trouvé CO^3 5,27, Cr 6,61, I total 41,74, 41,72, I libéré par HCl 25.95.]

Nota. — Les résultats analytiques ne sont pas satisfaisants, l'auteur ayant sans doute opéré sur un échantillon de sel 2 souillé de sel 1. Il est d'ailleurs impossible de savoir quand finit la précipitation du sel 1 et quand commence la précipitation du sel 2.

On obtiendrait sans doute un produit moins impur en ajoutant une solution diluée d'iodure d'hexa-uréo chrome à une solution d'iode et de sesquicarbonate d'ammonium : on serait sûr ainsi d'opérer en présence d'un excès d'iode.

22° PERBROMURE D'HEXA-URÉO CHROME :



Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, Br 720, O 96 : Total 1132, ou Urée 360, Bromure chromique 292, Brome 480 : Total 1132. — *Composition centésimale* : C 6,360, H 2,120, N 14,841, Cr 4,594, Br 63,604, O 8,481 : Total 100, ou Urée 31,802, Bromure chromique 25,795, Brome 42,403 : Total 100.

En 1889, W.-J. Sell (145) mélangeant une solution de bromure d'hexa-uréo chrome (ou de tout autre sel de la base) avec de l'eau de brome, ou mieux avec du brome dissous dans une solution aqueuse de KBr, obtient un précipité de perbromure, formé de larges lames

jaune bronze. On a la réaction : $(\text{CrUr}^6) \text{Br}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{Br}^1 = (\text{CrUr}^6) \text{Br}^3, 3 \text{Br}^2 + 3 \text{H}^2\text{O}$ [Trouvé : Brome total 64,16.]

Par exposition à l'air, les cristaux perdent du brome, deviennent vert brillant et pseudomorphes du bromure. $(\text{CrUr}^6) \text{Br}^3, 3 \text{Br}^2 = (\text{CrUr}^6) \text{Br}^3 + 3 \text{Br}^2$. Un échantillon de ce bromure, ayant la forme d'écaillés micacées, exposé pendant 3 jours sur de la chaux, renfermait 36,5 o/o de brome (Théorie 36,810).

Le perbromure est faiblement soluble dans l'eau froide plus facilement soluble dans l'eau chaude, surtout en présence des bromures alcalins. Il cristallise en larges agrégats prismatiques.

Il se dissout dans l'alcool, surtout lorsque ce dernier est bouillant, mais il se décompose en bromure qui se précipite et brome qui reste en solution.

Il se dissout plus difficilement dans l'éther ou le sulfure de carbone et y subit la même décomposition.

23° SULFATO-PERBROMURE D'HEXA-URÉO-CHROME :

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^3)^6](\text{SO}^4) \text{Br}, \text{Br}^2$.

Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, S 32, Br 240, O 160 : Total 748, ou Urée 360, Sulfato-bromure chromique 228, Brome 160 : Total 748. —

Composition centésimale : C 9,626, H 3,209, N 22,460, Cr 6,952, S 4,278, Br 32,085, O 21,390 : Total 100, ou Urée 48,129, Sulfato-bromure chromique 30,481, Brome 21,390 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $18 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, (\text{SO}^4)^3 \text{Cr}^2, \text{Cr} \text{Br}^3, 3 \text{Br}^2$.

En 1889, W.-J. Sell (145) déclare que ce composé se précipite sous forme d'aiguilles vertes quand, à une solution d'un sel d'hexa-uréo chrome, on ajoute de l'acide sulfurique dilué, puis de l'eau de brome :

$(\text{CrUr}^6) \text{X}^3 + \text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Br}^2 + \text{HBr} = (\text{CrUr}^6) (\text{SO}^4) \text{Br}, \text{Br}^2 + 3 \text{H X}$,

[Trouvé SO^4 12,97 Brome total 34,16.]

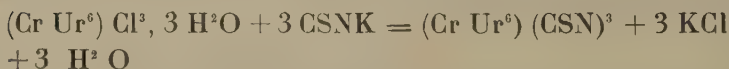
Ce sel perd graduellement du brome par exposition à l'air. Il est peu soluble dans l'eau.

24° ISOSULFOCYANATE D'HEXA-URÉO CHROME

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^3)^6] [\text{CSN}]^3$.

Composition moléculaire : C 108, H 24, N 210, Cr 52, S 96, O 96 : Total 586, ou Urée 360, Isosulfocyanate chromique 226 : Total 586. — *Composition centésimale*. C 18,430, H 4,096, N 35,836, Cr 8,874, S 16,382, O 16,382 : Total 100, ou Urée 61,434, Isosulfocyanate chromique, 38,566 : Total 100.

En 1902, A Werner et Kalkmann (147) indiquent ce qui suit. Quand on ajoute 20 cm³ d'une solution de chlorure d'hexa-uréo chrome (1 gr. dans 18 gr. d'eau) à la quantité calculée de CSNK en solution concentrée, il se dépose un précipité vert vif :



On décante ce précipité et comme il est facilement soluble, on le lave avec de l'eau glacée. Pour le faire cristalliser, on l'arrose avec de l'eau bouillante, un chauffage prolongé au bain-marie le transformant en un sel double.

Aiguilles vertes, anhydres, complètement dépourvues d'éclat. [Trouvé N 35,64, 35,56, Cr 8,73.]

Ce sel fond à 90° avec formation d'un sel double rouge pâle. (Voir le composé suivant.) Il est facilement soluble dans l'eau.

Les auteurs déterminent sa conductibilité électrique, à 25°. A cet effet, ils dissolvent 0,2344gr. de produit dans 50 cm³ d'eau. Pour les volumes 125, 250, 500, 1000, les conductibilités respectives (moyenne de 2 séries d'expériences) sont 269,61, 295,75, 310,15, 325,55.

25° ISOSULFOCYANATE DOUBLE D'HEXA-URÉO CHROME

ET DE CHROME (CHROMI ISO SULFOCYANATE D'HEXA-URÉO CHROME) :

$[\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6] [\text{CSN}]^3$, $\text{Cr} [\text{CSN}]^3$ autrement dit $[\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6] [\text{Cr} (\text{CSN})^6]$.

Composition moléculaire : C 144, H 24, N 252, Cr 104, S 192, O 96 : Total 812, ou Urée 360, Isosulfocyanate chromique 452 : Total 812. — *Composition centésimale* : C 17.734, H 2.956, N 31.034, Cr 12.808, S 23.645, O 11.823 : Total 100, ou Urée 44.335, Isosulfocyanate chromique 55.665 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) indiquent ce qui suit :

a) On chauffe, au bain-marie, dans un cristalliseur, une solution concentrée de l'isosulfocyanate précédent. La coloration primitivement verte de la liqueur devient rapidement vert bleu, puis violet vif et rouge brillant. Concomitamment, il se dépose, au fond du vase, un corps amorphe rouge pâle

$2 [(\text{Cr} \text{Ur}^6) (\text{CSN})^3] = (\text{CrUr}^6) (\text{CSN})^3, \text{Cr} (\text{CSN})^3 + 6 \text{Ur}.$

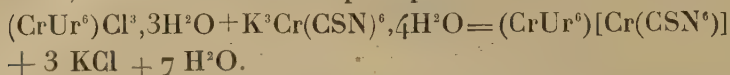
On laisse encore évaporer quelques minutes. On filtre la liqueur bouillante et on lave le précipité à l'eau bouillante. Par évaporation du filtrat, on recueille de l'urée.

b) Dans un cristalliseur peu profond, on étale 1 gr. d'isosulfocyanate d'hexa-uréo chrome finement pulvérisé. On porte le cristalliseur dans une étuve réglée à 90°. On le laisse séjourner 4 minutes : au bout de ce temps, la poudre verte est devenue rose pâle. On arrose cette poudre d'eau bouillante, on filtre, on lave le précipité à l'eau chaude.

c) Le sel double se produit encore par décomposition spontanée d'une solution concentrée d'isosulfocyanate d'hexa-uréo chrome. Au bout de 4 semaines, le fond et les parois du vase contenant la liqueur sont recouverts d'une mince couche de produit rose.

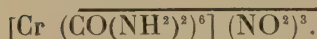
d) Quand on mélange une solution de chlorure

d'hexa-uréo chrome (1 gr. dans 18 gr. d'eau) avec une solution concentrée de chromi-isosulfocyanate de potassium, le sel double se précipite aussitôt



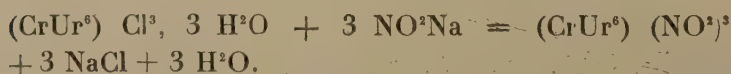
e) Le sel est une poudre amorphe, rouge pâle, anhydre, insoluble dans l'eau et les dissolvants organiques [Trouvé N 30,86 Cr 12,66].

26° NITRITE D'HEXA-URÉO CHROME :

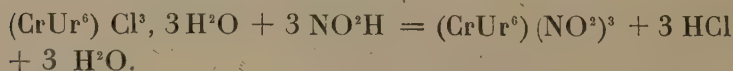
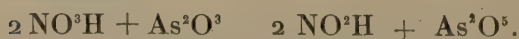


Composition moléculaire : C 72, H 24, N 210, Cr 5, O 192 : Total 550, ou Urée 360, Nitrite chromique 190 : Total 550. — *Composition centésimale :* C 13,091, H 4,364, N 38,182, Cr 9,454, O 34,909 : Total 100, ou Urée 65,455, Nitrite chromique 34,545 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) l'obtiennent en ajoutant à 20 cm³ de la solution habituelle de chlorure, la quantité calculée de nitrite de soude en solution concentrée



Ils le préparent de même en faisant passer, dans la solution du chlorure, l'acide nitreux résultant de la réduction de l'acide nitrique concentré par l'anhydride arsenieux.



Après recristallisation, ce composé ressemble extraordinairement au chlorure pour la couleur et la forme de ses aiguilles. Il cristallise anhydre [Trouvé : N 38,08 38,17 Cr 9,42].

Il est facilement soluble dans l'eau.

Les auteurs déterminent sa conductibilité électrique à 25°. A cet effet, ils dissolvent 0,22 gr. de produit dans

50 cm³ d'eau. Pour les volumes 125, 250, 500, 1000 les conductibilités respectives (moyenne de deux séries d'expériences) sont 269,7, 291,2, 307,7, 324,2.

27° CYANURE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6] (\text{CN})^3, 5,5 \text{ H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 108, H 35, N 210, Cr 52, O 184 : Total 589 ou Urée 360, Cyanure chromique 130 Eau 99 : Total 589. *Composition centésimale* : C 18,336, H 5,942, N 35,654 Cr 8,829, O 31,239 : Total 100, ou Urée 61,121, Cyanure chromique 22,071, Eau 16,808 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 108, H 24, N 210, Cr 52, O 96 : Total 490, ou Urée 360, Cyanure chromique 130 : Total 490. — *Composition centésimale* : C 22,041, H 4,898, N 42,857, Cr 10,612, O 19,592 : Total 100, ou Urée 73,469, Cyanure chromique 26,536 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) indiquent la préparation suivante. On ajoute 20 cm³ de la solution habituelle de chlorure à la quantité calculée de CNK en solution concentrée. Il se dépose un précipité filamenteux vert sale $(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3\text{H}^2\text{O} + 3 \text{CNK} + 2,5 \text{H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6) (\text{CN})^3, 5,5 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{KCl}$. On décante. On dissout le précipité dans le moins d'eau possible. On filtre pour séparer le résidu brun noir indissous. On traite le filtrat par quelques gouttes d'une solution concentrée de CNK : le cyanure se dépose alors pour la deuxième fois, mais avec une couleur vert vif. On décante. On lave un peu le précipité avec de l'eau glacée, en procédant par petites additions seulement. On le dissout dans un peu d'eau chaude. On filtre la solution et on l'abandonne dans un mélange réfrigérant. Au bout de 1 heure et demie au plus, on recueille la masse cristalline qui s'est déposée, on la lave avec de l'eau glacée et on la sèche, d'abord sur brique poreuse, puis entre

papiers à filtre. On conserve le filtrat soigneusement couvert.

Le cyanure ainsi obtenu cristallise en belles aiguilles vert foncé [Trouvé : Sel hydraté : C 18,33, H 6,33 N, 35,81 35,80, Cr 8,83 8,67].

Ce sel fond dès 75°. Chauffé pendant 2 heures à 65° ou maintenu pendant 15 heures dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, il perd 3 mol. d'eau. On a : $(\text{CrUr}^6)(\text{CN})^3, 5,5 \text{ H}_2\text{O} = (\text{CrUr}^6)(\text{CN})^3, 2,5 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ [589 = 535 + 54 d'où 100 = 90,832 + 9,168].

Eau éliminée. — Trouvé : 10 9,62, 9,36.

Sel $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6](\text{CN})^3, 2,5 \text{ H}_2\text{O}$. *Composition moléculaire* : C 108, H 29, N 210, Cr 52, O 136 : Total 535 ou Urée 360, Cyanure chromique 130, Eau 45 : Total 535. *Composition centésimale* : C 20,187, H 5,420, N 39,252, Cr 9,720, O 25,421 : Total 100 ou Urée 67,290, Cyanure chromique 24,299, Eau 8,411 : Total 100. — Trouvé N 39,34, Cr 9,94.

A l'air libre, le cyanure se décompose très vite. Conservé dans un flacon bien bouché, il se décompose en quelques semaines.

Le cyanure est soluble dans l'eau, mais la liqueur, qui sent fortement l'acide prussique, est très instable : au bout de peu de jours, il se dépose un sel double jaune-vert caractéristique (Voir le sel suivant).

Le cyanure est complètement insoluble dans l'alcool et les autres dissolvants organiques. L'alcool et l'éther le précipitent totalement de sa solution aqueuse.

28° CYANURE DOUBLE D'HEXA-URÉO CHROME ET DE CHROME (CHROMI CYANURE D'HEXA-URÉO CHROME). VARIÉTÉ JAUNE :

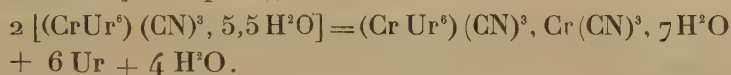
$[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6][\text{CN}]^3, \text{Cr}[\text{CN}]^3, 7 \text{ H}_2\text{O}$ ou bien encore $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6][\text{Cr}(\text{CN})^6], 7 \text{ H}_2\text{O}$.

Sel hydraté. — *Composition moléculaire* : C 144, H 38, N 252, Cr 104, O 203 : Total 746, ou Urée 360,

Cyanure chromique 260, Eau 126 : Total 746. — *Composition centésimale* : C 19,303, H 5,094, N 33,780, Cr 13,941, O 27,882 : Total 100, ou Urée 48,257, Cyanure chromique 34,853, O 16,890 : Total 100

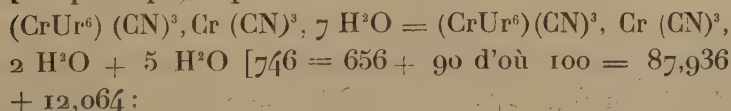
SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 144, H 24, N 252, Cr 104, O 96 : Total 620, ou Urée 360, Cyanure chromique 260 : Total 620. — *Composition centésimale* : C 23,226, H 3,871, N 40,645, Cr 16,774, O 15,484 : Total 100, ou Urée 58,065, Cyanure chromique 41,935 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) déclarent que ce composé se produit, en l'espace de quatre ou cinq jours, par décomposition spontanée d'une solution aqueuse du cyanure précédent : en même temps, la couleur primitivement verte de la liqueur passe graduellement au jaune pur.



Le sel se présente en petits cristaux jaunes, paraissant jaune vert par transparence, ayant parfois une allure cunéiforme [Trouvé : Sel hydraté, desséché entre papiers à filtre : C 19, N 33,90, 33,98, Cr 13,63, 13,77].

Chauffé pendant 1 heure et demie à 70° ou maintenu pendant 15 heures dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, il perd 5 mol. d'eau.



Eau éliminée. — Trouvé : 11,84, 11,67, 11,89.

Sel $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^3)(\text{CN})^3, \text{Cr}(\text{CN})^3, 2 \text{H}^2\text{O}]$. — *Composition moléculaire* : C 144, H 28, N 252, Cr 104, O 128 : Total 656, ou Urée 360, Cyanure chromique 260, Eau 36 : Total 656. — *Composition centésimale* : C 21,951, H 4,268, N 38,415, Cr 15,854, O 19,512 : Total 100, ou Urée 54,878, Cyanure chromique 39,634,

Eau 5,488 : Total 100. — Trouvé N 38,38, 38,24, Cr 16,23, 16,18.

Le cyanure double, variété jaune, est plus stable que le cyanure. Il ne sent pas l'acide prussique. Il ne s'altère pas à l'air ; toutefois, au bout d'un mois de préparation, on voit apparaître des traces de décomposition : sa couleur passe du jaune au brun. Le complexe hexa-uréo chrome persiste néanmoins, car on peut toujours en former les sels : en traitant par HCl, on obtient le chlorure ; en traitant par NO^3H , on obtient le nitrate, etc.

Le cyanure double est complètement insoluble dans l'eau et les dissolvants organiques, tels que Chloroforme, Alcool, Acétone, Pyridine et autres. — Les acides, tels HCl concentré, n'agissent sur lui que lentement.

29° CYANURE DOUBLE D'HEXA-URÉO CHROME ET DE CHROME
(CHROMI-CYANURE D'HEXA URÉO CHROME) VARIÉTÉ VERTE :
 $[\text{Cr}(\text{CO}(\text{NH}^2)^2)^6][\text{CN}]^3$, $\text{Cr}[\text{CN}]^3$, 6 H^2O ou bien encore
 $[\text{Cr}(\text{Co}(\text{NH}^2)^3)^6][\text{Cr}(\text{CN})^6]$, 6 H^2O .

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 144, H 36, N 252, Cr 104, O 192 : Total 728, ou Urée 360, Cyanure chromique 260, Eau 108 : Total 728. — *Composition centésimale* : C 19,780, H 4,945, N 34,615, Cr 14,286, O 26,374 : Total 100, ou Urée 49,451, Cyanure chromique 35,714, Eau 14,835 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition* donnée à propos de la variété jaune.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) obtiennent ce composé en précipitant une solution du chlorure par la quantité calculée de chromi-cyanure de potassium On a : $(\text{CrUr}^6)\text{Cl}^3$, 3 H^2O + $\text{K}^3\text{Cr}(\text{CN})^6$ + 3 H^2O = $(\text{CrUr}^6)[\text{Cr}(\text{CN})^6]$, 6 H^2O + 3 KCl.

Poudre vert vif [Trouvé : Sel hydraté : C 19,56, N 34,81, 34,68, Cr 14,21, 14,31, Eau 14,61, 14,77.]

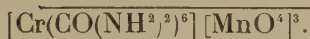
Ce sel est très stable : même au bout de longtemps, il ne présente aucune trace de décomposition.

Chauffé pendant 2 heures à 85° ou maintenu pendant 15 heures dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, il devient anhydre.

Le cyanure double cristallisé est pour ainsi dire insoluble dans l'eau. Il ne se dissout que très lentement dans l'eau bouillante ; il est si stable qu'on peut le faire cristalliser au sein de cette dernière : on obtient alors un produit cristallin filamenteux vert vif.

Il est insoluble dans les dissolvants organiques ;

30° PERMANGANATE D'HEXA-URÉO CHROME :



Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, Mn 165, O 288 : Total 769, ou Urée 360, Permanganate chromique 409 : Total 769. — *Composition centésimale* : C 9,363, H 3,121, N 21,847, Cr 6,762, Mn 21,456, O 37,451 : Total 100, ou Urée 46,815, Permanganate chromique 53,185 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) préparent ce sel en ajoutant la solution habituelle du chlorure à la quantité calculée de permanganate de potassium en solution concentrée. Il se dépose un précipité violet que l'on doit bien laver sur le filtre, attendu qu'on ne peut le faire cristalliser, une chaleur, même modérée, entraînant sa décomposition avec séparation de bioxyde de manganèse. $(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{H}^2\text{O} + 3 \text{MnO}^4\text{K} = (\text{CrUr}^6) (\text{MnO}^4)^3 + 3 \text{KCl} + 3 \text{H}^2\text{O}.$

Ce sel est filamenteux.

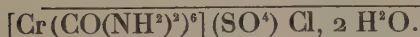
Sa couleur oscille entre le violet foncé et le violet rouge.

[Trouvé N 21,68, 21,69, Cr 6,46, 6,38, Mn 21,05, 21,21].

Sous l'influence de la chaleur, ou par contact avec une flamme, il détone avec séparation de sesquioxyde de chrome et de bioxyde de manganèse.

Il est difficilement soluble dans l'eau.

31° CHLORO-SULFATE D'HEXA-URÉO CHROME :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 72, H 28, N 168, Cr 52, S 32, Cl 35,5, O 192 : Total 579,5, ou Urée 360, Chloro-sulfate chromique, 183,5, Eau 36 : Total 579,5. — *Composition centésimale* : C 12,424, H 4,832, N 28,991, Cr 8,973, S 5,522, Cl 6,126, O 33,132 : Total 100, ou Urée 62,123, Chloro-sulfate chromique 31,665, Eau 6,212 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 24, N 168, Cr 52, S 32, Cl 35,5, O 160 : Total 543,5. ou Urée 360 Chloro-sulfate chromique 183,5 ; Total 543,5. — *Composition centésimale* : C 13,247, H 4,416, N 30,911, Cr 9,567, S 5,888, Cl 6,532, O 29,439 : Total 100, ou Urée 66,237, Chloro-sulfate chromique 33,763 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $18 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cr}_2 \cdot \text{Cr} \text{Cl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) mélangent une solution du chlorure avec une solution concentrée d'un sulfate soluble dans l'eau (Sel de Glauber, Sel de Sedlitz, par exemple) : il se dépose un beau précipité vert bleu. On a : $(\text{Cr Ur}^6) \text{Cl}^3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{SO}_4^2 \text{Na}^2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} = (\text{Cr Ur}^6) (\text{SO}_4) \text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ NaCl} + 11 \text{ H}_2\text{O}$ ou, de même, $(\text{Cr Ur}^6) \text{Cl}^3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{SO}_4^2 \text{Mg} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O} = (\text{Cr Ur}^6) (\text{SO}_4) \text{Cl} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2\text{O}$. On décante, on lave le précipité à l'eau froide, on le fait cristalliser.

Longues aiguilles, extrêmement fines, de couleur bleu vert, de bel éclat, facilement décomposables. [Trouvé : Sel hydraté : Cr 8,94, 8,92, SO_4 16,38, Eau 6,40, 6,46.]

Chauffé quelques heures à 95° , ce sel devient anhydre.

Les cristaux, arrosés d'acide sulfurique, prennent une coloration vert vif, par transformation en bisulfate [voir le sel suivant].

32° BISULFATE D'HEXA-URÉO CHROME :

$[\text{Cr} (\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_6] (\text{SO}_4)_2 \text{H} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 72, H 31, N 168, Cr 52, S 64, O 272 : Total 659, ou Urée 360, Bisulfate chromique 245, Eau 54 : Total 659. — *Composition centésimale* : C 10,925, H 4,704, N 25,493, Cr 7,891, S 9,712, O 41,275 : Total 100, ou Urée 54,628, Bisulfate chromique 37,178, Eau 8,194 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 25, N 168, Cr 52, S 64, O 224 : Total 605, ou Urée 360, Bisulfate chromique 245 : Total 605. — *Composition centésimale* : C 11,901, H 4,132, N 27,769, Cr 8,595, S 10,578, O 37,025 : Total 100, ou Urée 59,504, Bisulfate chromique 40,496 : Total 100.

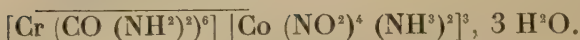
En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $12 \cdot \text{CO} (\text{NH}^2)^2, (\text{SO}^4)^3 \text{Cr}^3, \text{SO}^4 \text{H}^2, 6 \text{H}^2\text{O}$.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) indiquent ce qui suit. Lorsqu'à une solution de chlorure d'hexa-urée chrome, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré, il se forme d'abord un précipité bleu vert du chloro-sulfate précédent. Si on continue à ajouter de l'acide sulfurique, ce composé se convertit en un sel vert vif, le bisulfate. On recueille ce dernier, on l'exprime, on le fait cristalliser dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique $(\text{CrUr}^6) (\text{SO}^4) \text{Cl}, 2 \text{H}^2\text{O} + \text{SO}^4 \text{H}^2 + \text{H}^2\text{O} = (\text{CrUr}^6) (\text{SO}^4)^2 \text{H}, 3 \text{H}^2\text{O} + \text{HCl}$.

Aiguilles vert vif, très jolies, à facettes brillantes et bien taillées [Trouvé N° 25,77, Cr 7,98, 7,96, SO^4 28,93].

Ce sel est très stable à l'air. — Chauffé, il fond facilement ; maintenu dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, il ne perd pas d'eau : pour cette double raison, les auteurs n'ont pas déterminé l'eau de cristallisation.

Si on cherche à faire recristalliser le sel dans de l'eau non acidulée, on obtient un autre sulfate acide, en aiguilles vert bleu qui n'ont pas été analysées.

33° SEL DOUBLE :

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 72, H 48, N 420, Cr 52, Co 177, O 528 : Total 1297, ou Sel anhydre 1243, Eau 54 : Total 1297. — *Composition centésimale* : C 5,551, H 3,701, N 32,383, Cr 4,009, Co, 13,647, O 40,709 : Total 100, ou Sel anhydre 95,836, Eau 4, 164 : Total 100.

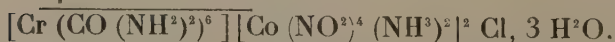
SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 42, N 420, Cr 52, Co 177, O 480 : Total 1243. — *Composition centésimale* : C 5,793, H 3,379, N 33,789, Cr 4,183, Co 14,240, O 38,616 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) donnent la préparation suivante. On verse la solution du chlorure (1 gr. = 18 gr. d'eau) dans une solution concentrée de tétranitro-diamin-cobalt-ammonium. Il se forme un précipité jaune brun. On le recueille, on l'exprime, on le lave soigneusement avec de l'eau. On le fait cristalliser par petites portions à la fois : cette précaution est nécessaire pour prévenir les pertes dues à la facile décomposabilité du corps ainsi qu'à sa faible solubilité

$$(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{ H}^2\text{O} + 3 [(\text{Co} (\text{NO}^2)^4 (\text{NH}^3)^2) \text{NH}^4] = (\text{CrUr}^6) [\text{Co} (\text{NO}^2)^4 (\text{NH}^3)^2]^3, 3 \text{ H}^2\text{O} + 3 \text{ NH}^4\text{Cl}.$$

Ce sel se présente en jolies aiguilles jaune sombre, brillantes comme de l'or [Trouvé : Sel hydraté N 32,36, : 32,55, Cr + Co 17,30, 17,29. Eau 3,97, 4,11].

Il est stable à l'air. Chauffé pendant une heure et demie à 90°, il devient anhydre. Chauffé à 100°, il commence à se décomposer. Grillé, il se comporte comme suit : 2 [(Cr (CON²H⁴)⁶) (Co (NO²)⁴ (NH³)²)³, 3 H²O] + 17 O = 12 CO² + 48 H²O + 30 N² + Cr²O³ + 2 Co³O⁴.

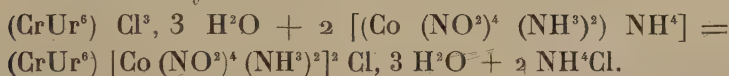
34° SEL DOUBLE :

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 72, H 42, N 336, Cr 52, Co 118, Cl 35,5, O 400 : Total 1055,5, ou

Sel anhydre 1001,5, Eau 54 : Total 1055,5. — *Composition centésimale* : C 6,821, H 3,979, N 31,833, Cr 4,927, Co 11,180, Cl 3,363, O 37,897 : Total 100,00 Sel anhydre 94,884, Eau 5,116 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 72, H 36, N 336, Cr 52, Co 118, Cl 35,5, O 352 : Total 1001,5. *Composition centésimale* : C 7,189, H 3,595, N 33,550, Cr 5,192, Co 11,782, Cl 3,545, O 35,147 : Total 100.

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) obtiennent ce nouveau sel en intervertissant le mode opératoire précédent, c'est-à-dire en versant la solution concentrée de tétranitro-diamin-cobalt-ammonium dans la solution de chlorure d'hexa-uréo chrome et en agitant cette dernière pendant toute la durée de l'expérience. Le chlorure se trouvant ainsi en excès, le composé qui nous occupe se dépose à l'état de filaments jaune vif d'un éclat soyeux.



Quelles que soient les précautions prises, le produit obtenu est toujours souillé d'une petite quantité du sel précédent. Il est toutefois facile de le purifier par cristallisations fractionnées, le nouveau sel étant plus soluble que l'autre.

Le sel pur se présente en jolies petites aiguilles jaune vif, très délicates, mais ne possédant pas l'éclat du sel déjà décrit. [Trouvé : Sel hydraté : N 31,93, 31,68, Cr + Co, 15,99, 16,06, H²O 5,13, 4,92].

Chauffé pendant 1 heure et demie à 95°, ce sel devient anhydre. Grillé, il laisse un résidu de Cr²O³ et Co³O⁴.

35° POLYSULFURE D'HEXA-URÉO CHROME :



Composition moléculaire : C 72, H 24, N 168, Cr 52, S 192, O 96 : Total 604. — *Composition centésimale* : C 11,921, H 3,973, N 27,815, Cr 8,609, S 31,788, O 15,894 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $12 \text{ CO}(\text{NH}_2)_2, \text{Cr}_2\text{S}_3, \text{S}^3$ [*Composition moléculaire* : Urée 720, Sulfure chromique 200, Soufre 288 : Total 1208. — *Composition centésimale* : Urée 59,603, Sulfure chromique 16,556, Soufre 23,841 : Total 100].

En 1902, A. Werner et Kalkmann (147) obtiennent ce composé en mélangeant une solution de chlorure d'hexa-uréo chrome avec une solution de sulfure d'ammonium bien jaune. Il se forme un précipité amorphe, vert sombre, que l'on exprime et qu'on lave ensuite profondément à l'eau. $2 [(\text{CrUr}^6) \text{Cl}^3, 3 \text{H}_2\text{O}] + 9 [\text{H}^1\text{N} - \text{S} - \text{S} - \text{NH}^1] = 2 [(\text{CrUr}^6) \text{S}^6] + 6 (\text{NH}^4)^2\text{S} + 6 \text{NH}\cdot\text{Cl} + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Résultats analytiques. — Trouvé : Cr 8,32, S total 31,47, 31,55.

Ce polysulfure est instable : il se décompose au bout de peu de temps avec séparation de soufre.

TITRE XII

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU TUNGSTÈNE

PHOSPHOTUNGSTATE D'URÉE. — L'anhydride tungstique TuO^3 se combine avec 1 molécule d'eau pour donner l'acide tungstique $\text{TuO}\cdot\text{H}^2$ d'où dérivent les tungstates, exemple $\text{TuO}\cdot\text{Na}^2, 2 \text{H}_2\text{O}$. — L'anhydride tungstique se combine à l'anhydride phosphorique et à l'eau pour former les acides phosphotungstiques $\text{P}^2\text{O}^5, x \text{TuO}^3, y \text{H}_2\text{O} + n \text{H}_2\text{O}$ ($x = 24, 20, 18, 16, 12, 7$) d'où dérivent les phosphotungstates, exemple $\text{P}^2\text{O}^5, x \text{TuO}^3, y \text{Na}^2\text{O} + n \text{H}_2\text{O}$.

En 1872, Scheibler (155) constate que le tungstate de sodium, additionné d'acide phosphorique, constitue un réactif sensible des alcaloïdes.

Pfluger et Bleibtren (156), dans le but de doser rigoureusement l'urée de l'urine, conseillent de déféquer préalablement cette humeur par le réactif suivant :

Solution aqueuse d'HCl ($d = 1,124$)..... 100 cm³.

Solution aqueuse d'acide phosphotungstique, au dixième..... 900 cm³.

Ce réactif précipite presque tous les corps azotés, sauf l'urée et les sels ammoniacaux.

En 1887, A. Hirschler (157) déclare que l'acide phosphotungstique précipite Albumines, Peptones, Gélatine, Matières collagènes, Xanthine, Hypoxanthine, Guanine, Adénine, Créatinine, etc., mais non Urée, Glycocolle, Leucine, Acide aspartique, Créatine.

En 1898, Allyre Chassevant (158) affirme que le réactif de Pfluger, agissant sur des solutions aqueuses renfermant plus de 2 pour cent d'urée, donne un précipité cristallin qui doit être constitué par du phosphotungstate d'urée. Lorsqu'on titre la liqueur limpide surnageante, on s'aperçoit que la proportion d'urée restée en solution est de 2 pour cent.

En 1898, Henri Moreigne (159) dit : « Le fait est vrai, mais il y a longtemps qu'il a été signalé pour la première fois. »

En 1903, G. Donzé et E. Lambling (160) déclarent que l'acide phosphotungstique à 10 pour cent ne précipite pas les solutions d'urée à 2 pour cent, en présence d'HCl à 10 pour cent.

TITRE XIII

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CUIVRE

URÉE ET CHLORURE CUIVRIQUE : $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ Cu Cl}_2$.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 56, Cu 63,5, Cl 71, O 32 : Total 254,5, ou Urée 120, Chlorure cui-

vrique 134,5 : Total 254,5. — *Composition centésimale* : C 9,430, H 3,143, N 22,004, Cu 24,951, Cl 27,898, O 12,574 : Total 100, ou Urée 47,151, Chlorure cuivrique 52,849 : Total 100.

En 1857, C. Neubauer et G. Kerner (142) écrivent ce qui suit. Quand on laisse évaporer, sur de l'acide sulfurique, un mélange sirupeux épais d'urée et de chlorure cuivrique, faiblement acidulé par HCl, il se forme, au bout d'un certain temps, de petits cristaux glandulaires bleus renfermant de l'urée et du chlorure cuivrique. Cette combinaison ne se produit pas facilement et souvent on ne l'obtient qu'après plusieurs essais infructueux. Dans la plupart des cas, notamment en solution alcoolique, il se dépose une poudre bleu blanchâtre, très difficilement soluble dans l'eau et dans HCl : cette poudre contient de l'urée et du chlorure cuivrique entre lesquels se trouvent quelques cristaux isolés de leur combinaison.

Analyse [Trouvé : Cu 24,8, Cl 27,9, Urée 47,2].

Ce composé est soluble dans l'eau avec décomposition : il se produit une solution bleue et il reste comme résidu une poudre blanchâtre qui n'a pas été examinée de plus près.

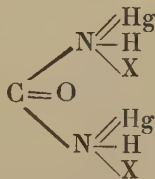
TITRE XIV

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU MERCURE (AU MAXIMUM)

En 1845, Werther (129) découvre la première de ces combinaisons. En 1851, V. Dessaignes (163) découvre la deuxième. En 1853, Justus Liebig (164) obtient un certain nombre de termes de la série. Ces trois chimistes envisagent ces nouveaux composés comme des produits

d'addition du type α CO (NH²)₂, γ HgX² (X représentant un élément monovalent).

En 1897, G. Ruspaggiari (161) apporte une large contribution à la question et considère les combinaisons obtenues comme des sels de mercurio-urée, de formule générale



X représentant un élément ou un radical monovalent tel que Cl, OH, NO³, etc. — En 1892, E. Balestra (162) ayant obtenu des réactions intéressantes en faisant agir certains réactifs (KI, S²O³Na², NH⁴Br) sur les sels de mercuri-ammonium, Ruspaggiari s'inspire de ces travaux et fait agir les mêmes réactifs sur les sels de mercurio-urée : les résultats marchent de pair dans les deux cas.

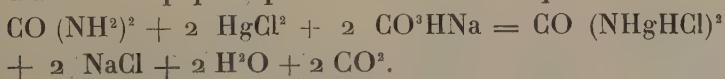
1° CHLORURE DE MERCURIO-URÉE :

CO (NHgHCl)².

Composition moléculaire : C 12, H 2, N 28, Hg 400, Cl 71, O 16 : Total 529. — *Composition centésimale* : C 2,268, H 0,378, N 5,293, Hg 75,614, Cl 13,422, O 3,025 : Total 100.

En 1897, G. Ruspaggiari (161) indique ce qui suit :

A une solution aqueuse contenant 1 mol. d'urée et 2 mol. de bicarbonate de sodium, on ajoute goutte à goutte une solution de sublimé à 4 pour cent, contenant 2 mol. de ce sel. Il se sépare une substance blanche, floconneuse, qui, abandonnée à elle-même, se transforme en mamelons microscopiques. On recueille le produit sur un filtre, on le lave à l'eau, on le sèche, d'abord sur papier, puis sur acide sulfurique.



Analyse [Trouvé : Hg 75,22, 76,38, 76,28, Cl 13,41].

Ce composé est stable à l'air et à la lumière. — Il est insoluble dans l'eau.

Mis en suspension dans ce milieu et traité par l'hydrogène sulfuré, il se décompose $\text{CO}(\text{NHgHCl})^2 + \text{H}^2\text{S} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl} + \text{HCl} + 2 \text{HgS}$ [529 + 68 = 96.5 + 36,5 + 464 d'où 100 + 12,854 = 18,242 + 6,900 + 87,712. Trouvé : HgS 87,256 88,606 88,484].

Avec KI, il donne $\text{CO}(\text{NHgHCl})^2 + 4 \text{KI} + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgI}^2 + 2 \text{KCl} + 2 \text{KOH}$ [529 + 664 + 36 = 60 + 908 + 149 + 112 d'où 100 + 125,519 + 6,805 = 11,342 + 171,644 + 28,166 + 21,172. — Trouvé KOH 21,05, 20,86 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

Avec l'hyposulfite de soude, il donne $\text{CO}(\text{NHgHCl})^2 + 2 (\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2, 5 \text{H}^2\text{O}) = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{S}^2\text{O}^3\text{Hg} + 2 \text{NaCl} + 2 \text{NaOH} + 8 \text{H}^2\text{O}$ [529 + 496 = 60 + 624 + 117 + 80 + 144 d'où 100 + 93,761 = 11,342 + 117,958 + 22,117 + 15,123 + 27,221. — Trouvé NaOH 15,18, 15,04 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

2° CHLORURE DE MERCURIO-URÉE ET CHLORHYDRATE D'URÉE :

$\text{CO}(\text{NHgHCl})^2, \text{CO}(\text{NH}^2\text{HCl})^2$.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 56, Hg 400, Cl 142, O 32 : Total 662, ou Chlorure de mercurio-urée 529, Chlorhydrate d'urée 133 : Total 662. *Composition centésimale* : C 3,625, H 1,209, N 8,459, Hg 60,423, Cl 21,450, O 4,834 : Total 100. ou Chlorure de mercurio-urée 79,909, Chlorhydrate d'urée 20,091 : Total 100.

La formule de Ruspaggiari est hasardeuse, car le chlorhydrate $\text{CO}(\text{NH}^2\text{HCl})^2$ est inconnu.

En l'absence de toute hypothèse, le sel peut s'écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HgCl}^2$.

Composition moléculaire : C 12, H 4, N 28, Hg 200, Cl 71, O 16 : Total 331, ou Urée 60, Sublimé 271 : Total 331. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 18,127, Sublimé 81,873 : Total 100.

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) trouvent qu'une solution d'urée ne précipite pas par une solution de muriate suroxygéné de mercure.

En 1845, Werther (129) déclare ce qui suit. Un mélange d'urée et de sublimé, en solution aqueuse, ne donne pas de combinaison, même à la longue. Ce même mélange, en solution dans l'alcool absolu bouillant, fournit, au cours du refroidissement, des cristaux de formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, HgCl^2 . [Trouvé : Hg 60,38, Cl 20,944].

Ces cristaux sont très aplatis, d'éclat faiblement nacré, non mesurables, car leurs facettes sont sinueuses.

A 125° , ils commencent à fondre ; à 128° , ils sont complètement liquides ; à 130° , ils se prennent en une bouillie épaisse ; en épuisant par l'alcool absolu, on extrait du sublimé et une trace d' NH^2Cl : il reste un résidu qui, bouilli avec l'eau, lui cède du sublimé et du chlorure d'ammonium : le nouveau résidu est une poudre jaune qui n'est autre que du chloramidure de mercure. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{HgCl}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}^2 + \text{Hg}(\text{NH}^2)\text{Cl} + \text{NH}^2\text{Cl}$ (On considère actuellement le Chloramidure de mercure ou Précipité blanc infusible, comme un mélange de chlorure de dimercuri-ammonium et de chlorure d'ammonium $2 \text{Hg}(\text{NH}^2)\text{Cl} = \text{NHg}^2\text{Cl} + \text{NH}^2\text{Cl}$).

Les cristaux sont peu solubles dans l'eau froide : ils se décomposent immédiatement dans l'eau bouillante. — Si on laisse leur solution aqueuse froide s'évaporer sur de l'acide sulfurique, on obtient d'abord des cristaux de sublimé, puis des cristaux du composé inaltéré, enfin des cristaux d'urée. — La solution aqueuse du sel ne précipite, ni par l'acide nitrique, ni par l'acide oxalique, même employés en excès.

Les cristaux se dissolvent plus facilement dans l'alcool absolu, surtout bouillant. — Si on évapore leur solution, même à température ordinaire, ils se décomposent partiellement. — La solution alcoolique du composé,

traitée par la potasse pure, laisse précipiter une poudre floconneuse jaunâtre qui, lavée à l'eau jusqu'à cessation de réaction alcaline de ce liquide, est insoluble dans l'eau et l'alcool. Cette poudre se colore superficiellement en gris à la lumière. Elle se dissout dans HCl avec séparation d'un léger dépôt blanc. Chauffée à l'état sec, elle donne des vapeurs fortement ammoniacales, un sublimé formé de sel ammoniac et de mercure, puis laisse comme résidu une petite quantité d'un corps dur (KCl ?).

Le composé, dissous dans l'eau bouillante, puis traité par H²S donne : $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, $\text{HgCl}^2 + \text{H}^2\text{S} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{HCl} + \text{HCl} + \text{HgS}$ [331 + 34 = 96,5 + 36,5 + 232 d'où 100 + 10,271 = 29,154 + 11,027 + 70,090. — Trouvé HgS 69,974]. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès d'H²S, puis traitée par NO³Ag, donne $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{HCl} + \text{HCl} + 2 \text{NO}^3\text{Ag} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{AgCl}$ [96,5 + 36,5 + 340 = 123 + 63 = 287 d'où 29,154 + 11,027 + 102,719 = 37,160 + 19,033 + 86,707 — Trouvé AgCl 84,896].

En 1853, Justus Liebig (164) déclare qu'une solution de sublimé ne précipite pas une solution d'urée.

En 1897, G. Ruspaggiari (161) signale les faits suivants :

a) On chauffe à l'ébullition une solution concentrée d'urée et on ajoute du sublimé en opérant de manière que l'urée reste en grand excès. On obtient un liquide limpide qui, par refroidissement, dépose de longues aiguilles prismatiques colorées, solubles dans l'alcool, d'où elles se séparent sous forme de lames resplendissantes :



b) A une solution aqueuse contenant 2 mol. d'urée et 4 mol. d'HCl, on ajoute jusqu'à refus de l'HgO jaune, en poudre fine. On a : $2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgO} + 4 \text{HCl} = \text{CO} (\text{NHgHCl})^2, \text{CO} (\text{NH}^2\text{HCl})^2 + 2 \text{H}^2\text{O}.$

Le produit de Ruspaggiari a même composition centésimale que le produit de Werther, mais, à l'inverse de celui-ci, il ne se décompose pas par l'eau bouillante.

Analyse [Trouvé : Hg 60,76, 60,80, Cl 21,60].

Avec H^2S on a $\text{CO}(\text{NHgHCl})^2, \text{CO}(\text{NH}^2\text{HCl})^2 + 2\text{H}^2\text{S} = 2[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}] + 2\text{HCl}$
 $+ 2\text{HgS}$ [662 + 68 = 193 + 73 + 464 d'où 100 + 10,271 = 29,154 + 11,027 + 70,090. Trouvé : HgS 70,481, 70,533.

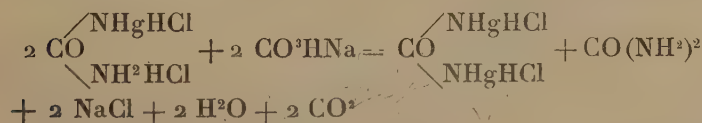
Avec KI, on a : $\text{CO}(\text{NHgHCl})^2, \text{CO}(\text{NH}^2\text{HCl})^2 + 4\text{KI} = 2\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2\text{HgI}^2 + 4\text{KCl}$ [662 + 664 = 120 + 908 + 298, d'où 100 + 100,302 = 18,127 + 137,160 + 45,015].

Avec l'hyposulfite, on a $\text{CO}(\text{NHgHCl})^2, \text{CO}(\text{NH}^2\text{HCl})^2 + 2(\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2, 5\text{H}^2\text{O}) = 2\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2\text{S}^2\text{O}^3\text{Hg} + 4\text{NaCl} + 10\text{H}^2\text{O}$ [662 + 496 = 120 + 624 + 234 + 180 d'où 100 + 74,924 = 18,127 + 94,260 + 35,347 + 27,190].

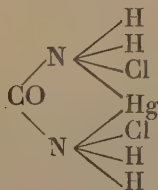
Avec une solution de bicarbonate de sodium, il y a effervescence et il se dépose une poudre blanche amorphe qui n'est autre que le chlorure de mercurio urée, ce qui confirme la constitution du produit

$\text{CO}(\text{NHgHCl})^2, \text{CO}(\text{NH}^2\text{HCl})^2 + 2\text{CO}^3\text{HNa} = \text{CO}(\text{NHgHCl})^3 + \text{CO}(\text{NH}^2)^3 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}^2\text{O} + 2\text{CO}^2$.

Nota. — La formule de Ruspaggiari nous paraissant douteuse, il serait peut être aussi logique d'admettre :



Le produit de Werther serait peut-être l'isomère



3^o HYDRATE DE MERCURIO-URÉE ET URÉE :

$\text{CO}(\text{NH}_2\text{HOH})^2, \text{CO}(\text{NH}_2)^2.$

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 56, Hg 400, O 64 : Total 552, ou Hydrate de mercurio-urée 492, Urée 60 : Total 552. — *Composition centésimale* : C 4,348, H 1,449, N 10,145, Hg 72,464, O 11,594 : Total 100, ou Hydrate de mercurio-urée 89,130, Urée 10,870 : Total 100.

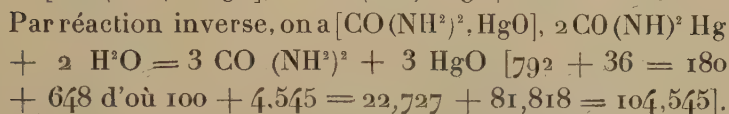
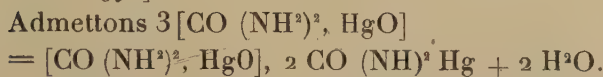
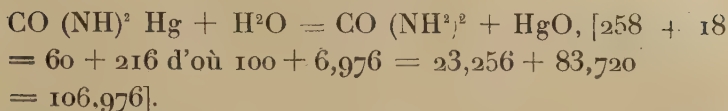
En l'absence de toute hypothèse, le sel peut s'écrire $\text{CO}(\text{NH}_2)^2, \text{HgO}$. — *Composition moléculaire* : C 12, H 4, N 28, Hg 200, O 32 : Total 276, ou Urée 60, HgO 216 : Total 276. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 21,739, HgO 78,261 : Total 100.

En 1851, V. Dessaignes (163) expose ceci. Une solution d'urée, chauffée presque à ébullition, à laquelle on ajoute de l'oxyde de mercure par petite quantité à la fois, le dissout d'abord entièrement. Il vient ensuite un moment où l'oxyde ne disparaît plus, mais il pâlit peu à peu et, en ajoutant de l'urée et chauffant longtemps, on obtient un dépôt pulvérulent A, blanc, avec une teinte jaune. On jette alors sur un filtre et la liqueur filtrée dépose, après vingt-quatre heures, sur les parois du vase, une incrustation B, mince, adhérente, blanche, et dure, qui augmente un peu par un plus long repos. Les deux produits, réduits en poudre fine, lavés et séchés à 100°, ont pour formule $\text{CO}(\text{NH}_2)^2, \text{HgO}$.

Analyse [100 de produit A donnent : Urée 24,58 + HgO 81,50 = 106,08. — 100 de produit B donnent : Urée 23,52, + HgO 81,27 = 104,79 ; Urée 23,71 + HgO 80,60 = 104,31 ; Urée 23,08 + HgO 80,32 = 103,40]. Les produits avaient donc subi une deshydratation partielle.

Admettons $\text{CO}(\text{NH}_2)^2, \text{HgO} = \text{CO}(\text{NH}_2)^2 \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$.

Par réaction inverse, on aurait :



Mis en suspension dans l'eau et traité par H^2S le produit se décompose $\text{CO (NH)}^2, \text{HgO} + \text{H}^2\text{S} = \text{CO (NH)}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{HgS}$.

En 1853, Justus Liebig (164) reprend les expériences de Dessaignes et les confirme. Le produit obtenu est poudre blanche ou blanc jaunâtre, devenant plus jaune par dessiccation dans le vide, et ayant pour formule $\text{CO (NH)}^2, \text{HgO}$.

Analyse [100 de produit donnent Urée 21,45 + HgO 81,09 = 102,54]. Il y a bien augmentation de poids. On a peut-être, quoique cela soit douteux $[\text{CO (NH)}^2, \text{HgO}], \text{CO (NH)}^2 \text{ Hg} + \text{H}^2\text{O} = 2 \text{ CO (NH)}^2 + 2 \text{ HgO}$ [534 + 18 = 120 + 432 d'où 100 + 3,370 = 22, 472 + 80,898 = 103, 370].

Chauffée dans un tube, à l'état sec, cette poudre se décompose sans explosion : il se dégage de l'ammoniaque, puis il se sublime du mercure métallique et il reste un résidu jaune de mellon qui disparaît par la chaleur avec dégagement de cyanogène [On a peut-être $6 \text{ CO (NH)}^2 = 3 \text{ NH}^3 + \text{C}^6\text{H}^3\text{N}^9 + 6 \text{ H}^2\text{O}$].

Chauffée dans les mêmes conditions, à l'état humide, elle décrépité et si on opère dans l'obscurité, on observe des étincelles de lumière verte.

Lorsqu'au bain-marie, on dissout du HgO dans une solution d'urée, la poudre obtenue est toujours souillée d'isocyanate mercurique ou mercureux, et, au cours de

l'expérience, il se produit toujours un dégagement d'ammoniaque, faible mais très net. On a $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 = \text{CONNH}^4$; $2 \text{CONNH}^4 + \text{HgO} = (\text{CN})^2 \text{Hg} + 2 \text{NH}^3 + \text{H}^2\text{O}$.

Par une longue digestion au bain-marie, la combinaison perd sa couleur blanc jaunâtre, devient jaune citron et grenue : le composé qui se forme se comporte comme un isocyanate basique de mercure.

La poudre se dissout dans CNH ou HCl. Exemple : $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{HgO} + 2 \text{CNH} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + (\text{CN})^2 \text{Hg} + \text{H}^2\text{O}$. Si elle renferme des isocyanates on a $(\text{CN})^2 \text{Hg} + 4 \text{CNH} + 2 \text{H}^2\text{O} = 2 \text{CO}^2 + (\text{CN})^2 \text{Hg} + 2 \text{CNNH}^4$; $(\text{CN})^2 \text{Hg} + 4 \text{H}^2\text{O} = (\text{H. COO})^2 \text{Hg} + 2 \text{NH}^3$; $(\text{H. COO})^2 \text{Hg} = \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2 + \text{CO} + \text{Hg}$. Dans ce cas, la solution traitée par un lait de chaux dégage de l'ammoniaque $2 \text{CNNH}^4 + \text{Ca} (\text{OH})^2 = (\text{CN})^2 \text{Ca} + 2 \text{NH}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$.

En 1896, Ruspaggiari (161) double la formule de Dessaignes et de Liebig et lui attribue la structure $\text{CO} (\text{NHgHOH})^2, \text{CO} (\text{NH}^2)^2$. On doit, selon toute vraisemblance, obtenir ce composé en traitant une solution concentrée d'urée par HgO. Dessaignes et Liebig ont dû se placer dans ces conditions. Toutefois l'auteur ne tente pas l'expérience.

4^e HYDRATE DE MERCURIO-URÉE ET URÉE.

3 $\text{CO} (\text{NHg.HOH})^2, \text{CO} (\text{NH}^2)^2$.

Composition moléculaire : C 48, H 16, N 112, Hg 1200, O 160 : Total 1536, ou Hydrate de mercurio-urée 1476, Urée 60 : Total 1536 — *Composition centésimale* : C 3,125, H 1,041, N 7,292, Hg 78,125, O 10,417 : Total 100, ou Hydrate de mercurio-urée 96,094, Urée 3,906 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, le sel peut s'écrire $2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2, 3 \text{HgO}$.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 56, Hg 600, O 80 : Total 768 ou Urée 120, HgO 648 : Total 768. —

Composition centésimale : comme ci-dessus ou Urée 15,625, HgO 84,375 : Total 100.

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) disent à propos de l'urée : « Mêlée avec du muriate suroxygéné de mercure qu'elle ne précipite point, cette solution donne à l'oxyde, qu'on en sépare à l'aide d'un alcali, une couleur gris de lin. »

En 1851, Justus Liebig (165) dit : A une solution d'urée pure additionnée d'une lessive de potasse fortement alcaline, on ajoute goutte à goutte une solution de sublimé. Il se forme un précipité, d'un blanc éblouissant, qui est une combinaison d'urée et d' HgO .

Une solution aqueuse diluée de sublimé, traitée par une solution de bicarbonate de potassium en excès, ne donne lieu à aucune précipitation dans les premiers moments. Si on ajoute cette liqueur à une solution d'urée, il se forme aussitôt le précipité blanc en question.

Le composé qui prend naissance est si peu soluble dans l'eau qu'il peut servir à déceler l'urée dans une liqueur qui n'en renferme que 1 gr. pour 5000 gr. d'eau.

En 1852, Justus Liebig (166) revient à la charge :

On ajoute une solution de sublimé à une solution d'urée préalablement additionnée d'une lessive de potasse. Il se forme un précipité, blanc comme neige, qu'on lave à l'eau jusqu'à élimination des dernières traces de chlore, ce qu'on reconnaît à ce fait qu'un échantillon du produit, dissous dans l'acide nitrique, donne une liqueur qui, additionnée de nitrate d'argent, reste tout à fait claire.

Or, ce point étant atteint, un examen attentif montre que le précipité renferme encore une grande quantité de chlore non décelable par le sel d'argent. D'autre part, ce précipité, dissous dans l'acide nitrique, puis addi-

tionné de nitrate d'argent, donne par addition, soit d'une solution de sublimé, soit d'une solution de tout autre chlorure, un précipité qui diffère du chlorure d'argent par sa nature pulvérulente et par ce fait qu'il se dissout totalement à l'ébullition. La présence de l'urée est donc sans influence sur le phénomène, et la non-précipitabilité du chlore par l'argent est due à la formation de nitrate mercurique.

En anticipant sur les événements et par suite en supposant connue la formule du précipité, la dissolution de ce dernier s'effectue conformément à l'équation suivante $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{HgO} + 8 \text{NO}^3\text{H} = 2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + 3(\text{NO}^3)^2\text{Hg} + 3 \text{H}^2\text{O}$. Si ce précipité est souillé de HgCl^2 , en traitant la solution par NO^3Ag , on doit avoir $\text{HgCl}^2 + 2 \text{NO}^3\text{Ag} = (\text{NO}^3)^2\text{Hg} + 2 \text{AgCl}$. Or cette dernière réaction est reversible. En 1842, H. Wackenroder (167) a observé qu'AgCl se dissout en abondance dans une solution chaude de nitrate mercurique : par addition d'eau et refroidissement, la liqueur dépose des cristaux d'AgCl.

[Nota. — En 1902, Morse (168) et en 1908, B.-H. Buttle et J.-T. Hewitt (169) ont longuement étudié la transformation mentionnée par Wackenroder.]

En 1853, Justus Liebig (164) complète ses recherches.

a) On prépare une solution d'urée à 10 o/o environ et on y fait digérer de l'HgO jusqu'à ce que la couleur rouge jaune de cet oxyde soit devenue complètement blanc jaunâtre : dans ces conditions, on obtient quelquefois la combinaison $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{HgO}$.

b) A une solution d'urée, additionnée d'une lessive de potasse, on ajoute une solution de sublimé, en ayant soin de continuer à introduire de la potasse pour que la liqueur reste toujours alcaline. On obtient un précipité, blanc comme neige, épais, et gélatineux, qui, lavé à fond, et porté encore humide dans l'eau bouillante, se

transforme en une poudre sablonneuse grenue de couleur jaune ou blanc jaunâtre. Dans cette circonstance, l'eau prend une réaction alcaline et dissout beaucoup d'urée. Après dessiccation, la poudre est jaune rougeâtre.

$$2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2 + 3 \text{ HgCl}^2 + 6 \text{ KOH} = 2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{ HgO} + 6 \text{ KCl} + 3 \text{ H}^2\text{O}.$$

Analyse [Trouvé : Urée 15,6, 16,6, HgO 84,1, 83,91, 84].

Chauffé dans un tube de verre étroit, ce produit se décompose avec décrépitation; s'il est humide, il se détruit souvent avec explosion. Lorsqu'on opère dans l'obscurité, il y a luminescence et on observe de belles étincelles colorées en vert. Il se dégage de l'eau, du carbonate d'ammoniaque et il se sublime du mercure métallique, le plus souvent sans résidu de mellon. On a peut-être $2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{ HgO} = 2 \text{ CO}^2 + 2 \text{ NH}^3 + \text{N}^2 + \text{H}^2\text{O} + 3 \text{ Hg}$.

La combinaison se dissout sans effervescence dans CNH et dans HCl. Les alcalis donnent, dans cette dernière solution, un précipité blanc jaune.

Nota. — D'après les idées de Ruspaggiari, le composé de Liebig doit avoir sa formule doublée et s'écrire $3 \text{ CO}(\text{NHgH.OH})^2, \text{CO}(\text{NH}^2)^2$.

5° HYDRATE DE MERCURIO-URÉE :

$\text{CO}(\text{NHgH.OH})^2$.

Composition moléculaire : C 12, H 4, N 28, Hg 400, O 48 : Total 492. — *Composition centésimale* : C 2,439, H 0,813, N 5,691, Hg 81,301, O 9,756 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, ce sel peut s'écrire $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 \text{ HgO}$.

Composition moléculaire : comme ci-dessus ou Urée 60, HgO 432 : Total 492. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 12,195, HgO, 87,805 : Total 100.

En 1853, Justus Liebig (164) traitant une solution de

nitrate mercurique par une solution alcaline d'urée, obtient un précipité blanc, un peu moins gélatineux que le composé précédent, et qui, dans l'eau bouillante, perd sa viscosité pour se transformer en une poudre sablonneuse, qui, desséchée sur acide sulfurique, a pour composition $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, 2 HgO. — On a donc la réaction $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 (\text{NO}^3)^2 \text{Hg} + 4 \text{KOH} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2$, 2 HgO + 4 $\text{NO}^3\text{K} + 2 \text{H}^2\text{O}$.

Analyse [Trouvé : Urée 12,7, 10,96, HgO 87,82, 87,3, 88,72, 87,4.]

Liebig dose l'urée dans l'urine par l'intermédiaire de cette combinaison dont les propriétés sont analogues à celles des composés antérieurs $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, HgO et 2 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, 3 HgO.

Nota. — Examinés au microscope, les sels ici décrits $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, HgO ; 2 $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, 3 HgO et $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, 2 HgO ne présentent aucune texture cristalline franche.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) déclare que le composé $\text{CO} (\text{NH}^2)^2$, 2 HgO est en réalité l'hydrate de mercurio-urée $\text{CO} (\text{NHgH.OH})^2$. L'auteur obtient ce produit en faisant réagir HgO jaune, et récemment préparé, sur une solution aqueuse bouillante d'urée. On a $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgO} = \text{CO} (\text{NHgHOH})^2$.

Analyse [Trouvé : Hg 80,93, 80,94].

Ce composé possède une réaction alcaline, nettement indiquée par le papier tournesol.

Dissous dans HCl dilué, puis traité par l'hydrogène sulfuré, il se comporte comme suit : $\text{CO} (\text{NHgH.OH})^2 + \text{HCl} + 2 \text{H}^2\text{S} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2$, HCl + 2 $\text{H}^2\text{O} + 2 \text{HgS}$ [492 + 36,5 + 68 = 96,5 + 36 + 464 d'où 100 + 7,419 + 13,821 = 19,614 + 7,317 + 94,309. — Trouvé HgS 93,877, 93,892].

Avec KI, on a : $\text{CO} (\text{NHgH.OH})^2 + 4 \text{KI} + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgI}^2 + 4 \text{KOH}$ [492 + 664 + 36 = 60 + 908 + 224 d'où 100 + 134,959 + 7,317 = 12,195

+ 184,553 + 45,528. — Trouvé KOH 45,82, 45,52 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

Avec l'hyposulfite, on a la réaction : $\text{CO}(\text{NHgHOH}) + 2(\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2, 5 \text{H}^2\text{O}) = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{S}^2\text{O}^3\text{Hg} + 4 \text{NaOH} + 8 \text{H}^2\text{O}$ [492 + 496 = 60 + 624 + 160 + 144 d'où 100 + 100,813 = 12,195 + 126,829 + 32,521 + 29,268. — Trouvé NaOH 32,52, 32,40 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

Avec NH^4Br , on a enfin : $\text{CO}(\text{NHgH.OH})^2 + 4 \text{NH}^4\text{Br} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgBr}^2 + 4 \text{NH}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$ [492 + 392 = 60 + 720 + 68 + 36 d'où 100 + 79,674 = 12,195 + 146,341 + 13,821 + 7,317. — Trouvé NH^3 14,04, 13,94 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

6° SULFATE DE MERCURIO-URÉE :

$\text{CO}(\text{NHgH})^2 \text{SO}^4$.

Composition moléculaire : C 12, H 2, N 28, Hg 400, S 32, O 80 : Total 554. — *Composition centésimale* : C 2,166, H 0,361, N 5,054, Hg 72,202, S 5,776, O 14,441 : Total 100.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) expose ce qui suit : Le sulfate mercurique, dissous dans l'eau, commence par se décomposer suivant l'équation $3 [\text{HgO}, \text{SO}^3] + 2 \text{H}^2\text{O} = 3 \text{HgO}, \text{SO}^3 + 2 \text{SO}^4\text{H}^2$. La décomposition se poursuit jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. On la prévient lorsqu'on ajoute préalablement à l'eau la quantité voulue d'acide sulfurique.

En conséquence, dans une solution aqueuse de sulfate mercurique, contenant juste ce qu'il faut d'acide sulfurique pour éviter sa décomposition, on verse une solution aqueuse d'urée jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Il se sépare une substance blanche, tout d'abord floconneuse, mais qui se transforme bientôt en mamelons que l'on recueille sur un filtre, qu'on lave à l'eau, qu'on sèche sur papier, puis à 100°. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{SO}^4\text{Hg} = \text{CO}(\text{NHgH})^2 \text{SO}^4 + \text{SO}^4\text{H}^2$.

Analyse [Trouvé : Hg 72,29, 72,32].

Le composé est à peine soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans une solution aqueuse d'urée. Il est insoluble dans l'alcool, l'éther, le benzène.

Avec l'hydrogène sulfuré, on a : $\text{CO} (\text{NHgH})^2 \text{SO}^4 + 2 \text{H}^2\text{S} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + \text{SO}^4\text{H}^2 + 2 \text{HgS}$ [554 + 68 = 60 + 98 + 464 d'où 100 + 12,274 = 10,830 + 17,690 + 83,754. — Trouvé : HgS 83,857, 83,965]. — Dans le filtrat, on chasse H^2S par un courant d'H, et on peut alors déterminer SO^4H^2 par BaCl^2 . On a : $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{BaCl}^2, 2 \text{H}^2\text{O} = \text{SO}^4\text{Ba} + 2 \text{HCl} + 2 \text{H}^2\text{O}$ [98 + 244,5 = 233,5 + 73 + 36 d'où 17,690 + 44,133 = 42,148 + 13,197 + 6,498. — Trouvé : SO^4Ba 42,958, 43,452].

Avec KI, on a $\text{CO} (\text{NHgH})^2 \text{SO}^4 + 4 \text{KI} + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgI}^2 + \text{SO}^4\text{K}^2 + 2 \text{KOH}$ [554 + 664 + 36 = 60 + 908 + 174 + 112 d'où 100 + 119,855 + 6,498 = 10,830 + 163,899 + 31,408 + 20,216. — Trouvé : KOH 20,48, 20,50 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

7° NITRATE DE MERCURI-URÉE :

$\text{CO} (\text{NHgH}.\text{NO}^3)^2$.

Composition moléculaire : C 12, H 2, N 56, Hg 400, O 112 : Total 582. — *Composition centésimale* : C 2,062, H 0,344, N 9,622, Hg 68,728, O 19,244 : Total 100.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) obtient ce composé en ajoutant une solution de 1 mol. d'urée dans l'alcool méthylique, à une solution de 2 mol. de nitrate mercurique dans l'alcool méthylique, acidulé par l'acide nitrique (pour prévenir la décomposition du nitrate mercurique suivant le type classique $3 [\text{HgO}, \text{N}^2\text{O}^5] + 2 \text{H}^2\text{O} = 3 \text{HgO}, \text{N}^2\text{O}^5 + 4 \text{NO}^3\text{H}$).

Il se produit la réaction $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 (\text{NO}^3)^2\text{Hg} + 2 \text{CH}^3\text{OH} = \text{CO} (\text{NHgH}.\text{NO}^3)^2 + 2 \text{NO}^3\text{CH}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$. Le sel se sépare sous forme d'une masse gélatineuse blanche qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave à l'alcool méthylique et qu'on dessèche sur acide sulfurique.

Analyse [Trouvé : Hg 68,49, 68,53, 68,39, N^2O^5 18,34]

Exposé à l'action de la chaleur, le produit résiste sans fondre jusqu'à 200°.

Il est insoluble dans les véhicules ordinaires. — L'eau le décompose facilement.

Avec l'hydrogène sulfuré, on a : $\text{CO} (\text{NHgH}.\text{NO}^3)^2 + 2 \text{H}^2\text{S} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{HgS}$ [582 + 68 = 123 + 63 + 464 d'où 190 + 11,683 = 21,134 + 10,824 + 79,725. — Trouvé HgS 79,447, 79,493, 79,327]. — Dans le filtrat, on chasse H^2S par un courant d'H, et on peut alors déterminer NO^3H en ajoutant de la soude caustique N/10 jusqu'à virage au rose de la phénolphtaléine $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{NaOH} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{NO}^3\text{Na} + 2 \text{H}^2\text{O}$ [Trouvé : N^2O^5 18,34].

8° NITRATE DE MERCURIO-URÉE ET URÉE :
 $\text{CO} (\text{NHgHNO}^3)^2, \text{CO} (\text{NH}^2)^2, 2 \text{H}^2\text{O}.$

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 24, H 10, N 84, Hg 400, O 160 Total 678 ou Nitrate de mercurio-urée 582, Urée 60, Eau 36 : Total 678. — *Composition centésimale* : C 3,540, H 1,475, N 12,389, Hg 58,997, O 23,599 : Total 100, ou Nitrate de mercurio-urée 85.841, Urée 8,849, Eau 5,310 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 24, H 6, N 84, Hg 400, O 128 : Total 642, ou Nitrate de mercurio-urée 582, Urée 60 : Total 642. — *Composition centésimale* : C 3,738, H 0,935, N 13,084, Hg 62,305, O 19,938 : Total 100, ou Nitrate de mercurio-urée 90,654, Urée 9,346 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, le sel hydraté peut s'écrire $2 \text{CO} (\text{NH}^2)^2, (\text{NO}^3)^2\text{Hg}, \text{HgO}, \text{H}^2\text{O}$

Composition moléculaire : comme ci-dessus ou Urée 120, Nitrate mercurique 324, HgO 216, Eau 18 : Total 678. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 17,699, Nitrate mercurique 47,788, HgO 31,858, Eau 2,655 : Total 100.

En dédoublant la formule, on peut écrire plus sim-

plement $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NO^3H , HgO ou en développant^t
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{HO} - \text{Hg} - \text{O} \cdot \text{NO}^3$.

Composition moléculaire : C 12, H 5, N 42, Hg 200, O 80 :
 Total 339, ou Urée 60, Acide nitrique 63, HgO 216 :
 Total 339, ou Urée 60, Nitrate mercurique basique 279 :
 Total 339. — *Composition centésimale* : comme ci-
 dessus, ou Urée 17,699, Acide nitrique 18,584, HgO
 63,717 : Total 100; ou Urée 17,699, Nitrate mercurique
 basique 82,301 : Total 100.

En 1853, Justus Liebig (164) signale les faits suivants :
 Dans une solution moyennement diluée de nitrate mer-
 curique, acidulée d'un peu d'acide nitrique pour prévenir
 sa décomposition, on verse une solution de nitrate d'urée
 cristallisé, jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble
 permanent. On filtre : on abandonne la liqueur à elle-
 même : au bout de 24 heures, il se dépose des croûtes
 cristallines dures formées par l'agglomération de petites
 tables rectangulaires brillantes et transparentes.

Le produit a pour formule $[\text{CO}(\text{NH}^2)^2]^2, \text{N}^2\text{O}^5 + 2\text{HgO}$;
 c'est du nitrate d'urée dimercurique.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 84, Hg 400,
 O 144 : Total 660, ou Urée 120, N^2O^5 108, HgO 432 :
 Total 660. — *Composition centésimale* : C 3,637, H 1,212,
 N 12,727, Hg 60,606, O 21,818 : Total 100, ou Urée
 18,182, N^2O^5 16,364, HgO 65,454 : Total 100. — Trouvé :
 Urée 18,9, N^2O^5 16,1, HgO 65,6, 65,7.

D'après nos idées actuelles sur la constitution du
 nitrate d'urée, il convient d'ajouter 1 mol. d'eau et
 d'écrire $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{N}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O} + 2 \text{HgO}$, autrement dit
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{HgO}$, formule que l'on peut pré-
 senter encore autrement, ainsi que nous l'avons vu.

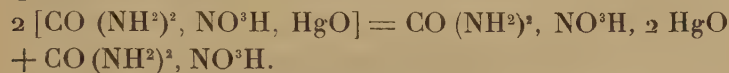
On a l'équation $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + (\text{NO}^3)^2 \text{Hg} + \text{H}^2\text{O}$
 $= \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}, \text{HgO} + 2 \text{NO}^3\text{H}$.

Exposé à l'état sec, pendant un certain temps, dans
 un courant d'air chaud, ce produit se décompose et

prend une teinte jaunâtre : sa solution nitrique donne alors avec la potasse un précipité jaunâtre.

Brûlé par CuO, le produit donne 2 volumes de CO² pour 3 volumes d'azote $2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}, \text{HgO}] + \text{O} = 2 \text{CO}^2 + 3 \text{N}^2 + 5 \text{H}^2\text{O} + 2 \text{HgO}$.

Sous l'action de l'eau bouillante, ses cristaux se décomposent, deviennent mats et opaques : ils se transforment en une combinaison plus riche en HgO, tandis que l'eau dissout du nitrate d'urée



Avec l'hydrogène sulfuré, on a $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}, \text{HgO} + \text{H}^2\text{S} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{H}^2\text{O} + \text{HgS}$: après filtration, le nitrate d'urée cristallise jusqu'à épuisement de la liqueur.

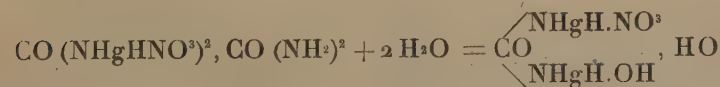
Le sel se dissout sans résidu dans CNH et dans NO³H chaud. Exemple $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}, \text{HgO} + 2 \text{NO}^3\text{H} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + (\text{NO}^3)^2 \text{Hg} + \text{H}^2\text{O}$. La potasse engendre dans la solution nitrique un précipité blanc.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) attribue au composé de Liebig (formule corrigée) la constitution suivante : $\text{CO} (\text{NHgH.NO}^3)^2, \text{CO} (\text{NH}^2)^2, 2 \text{H}^2\text{O}$.

L'auteur cherche à préparer ce produit en suivant les indications de Liebig, mais il obtient le composé anhydre $\text{CO} (\text{NHgH.NO}^3)^2, \text{CO} (\text{NH}^2)^2$. On a $2 [\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + 2 (\text{NO}^3)^2 \text{Hg} = \text{CO} (\text{NHgH.NO}^3)^2, \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 4 \text{NO}^3\text{H}$.

Analyse : Trouvé Hg 62, 41.

Ce produit, chauffé avec de l'eau au bain-marie, se convertit en nitrate basique



+ $\text{CO} (\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}$ [642 + 36 = 555 + 123 d'où 100 + 5,607 = 86,448 + 19,159].

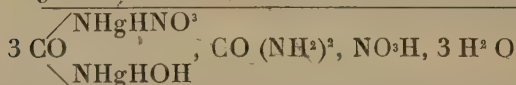
Avec H^2S , on a $\text{CO} (\text{NHgH}.\text{NO}^3)^2$, $\text{CO} (\text{NH}^3)^2 + 2 \text{H}^2\text{S}$
 $= 2 [\text{CO} (\text{NH}^3)^2, \text{NO}^3\text{H}] + 2 \text{HgS}$ $[642 + 68 = 246 + 464$
 d'où $100 + 10,591 = 38,317 + 72,274$. Trouvé HgS 72,401].

Avec KI , on a $\text{CO} (\text{NHgH}.\text{NO}^3)^2$, $\text{CO} (\text{NH}^3)^2 + 4 \text{KI}$
 $+ 2 \text{H}^2\text{O} = 2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2 + 2 \text{HgI}^2 + 2 \text{NO}^3\text{K} + 2 \text{KOH}$
 $[642 + 664 + 36 = 120 + 908 + 202 + 112$ d'où 100
 $+ 103,426 + 5,607 = 18,691 + 141,433 + 31,464$
 $+ 17,445$: Trouvé KOH 17,59: dosage par $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

Avec l'hyposulfite, on a $\text{CO} (\text{NHgH}.\text{NO}^3)^2$, $\text{CO} (\text{NH}^3)^2$
 $+ 2 [\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2, 5\text{H}^2\text{O}] = 2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2 + 2 \text{S}^2\text{O}^3\text{Hg} + 2 \text{NO}^3\text{Na}$
 $+ 2 \text{NaOH} + 8 \text{H}^2\text{O}$ $[642 + 496 = 120 + 624 + 170 + 80$
 $+ 144$ d'où $100 + 77,258 = 18,691 + 97,196 + 26,480$
 $+ 12,461 + 22,430$: Trouvé NaOH 12,09: dosage par
 $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$].

Nota. — En dédoublant sa formule, le composé de
 Ruspaggiari pourrait s'écrire $\text{CO} (\text{NH}^3)^2\text{Hg}$, NO^3H .

9° NITRATE BASIQUE DE MERCURIO-URÉE ET NITRATE D'URÉE



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire*: C 48, H 20,
 N 168, Hg 1200, O 352: Total 1788, ou Nitrate basique
 de mercurio-urée 1611, Nitrate d'urée 123, Eau 54:
 Total 1788. — *Composition centésimale*: C 2,684, H 1,119,
 N 9,396, Hg 67,114, O 19,687: Total 100, ou Nitrate
 basique de mercurio-urée 90,101, Nitrate d'urée 6,879,
 Eau 3,020: Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire*: C 48, H 14,
 N 168, Hg 1200, O 304: Total 1734, ou Nitrate basique
 de mercurio-urée 1611, Nitrate d'urée 123: Total 1734.
 — *Composition centésimale*: C 2,768, H 0,807, N 9,689,
 Hg 69,204, O 17,532: Total 100, ou Nitrate basique de
 mercurio-urée 92,907, Nitrate d'urée 7,093: Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, le sel hydraté peut
 s'écrire $2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2$, $(\text{NO}^3)^2\text{Hg}$, 2HgO , H^2O ou encore
 $2 \text{CO} (\text{NH}^3)^2$, $2 \text{NO}^3\text{H}$, 3HgO .

Composition moléculaire : C 24, H 10, N 84 Hg 600, O 176 : Total 894, ou Urée 120, Nitrate mercurique 324, HgO 432, Eau 18 : Total 894, ou Urée 120, Acide nitrique 126, HgO 648 : Total 894. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 13,423, Nitrate mercurique 36,242 HgO 48,322, Eau 2,013 : Total 100, ou Urée 13,423, Acide nitrique 14,094, HgO 72,483 : Total 100.

En 1853, Justus Liebig (164) expose ce qui suit :

A une solution d'urée, on ajoute une solution étendue de nitrate mercurique, tant qu'il se forme un précipité. On expose la bouillie blanche formée, à une température de 40-50° : le précipité se transforme en lamelles hexagonales transparentes.

Le produit a pour formule $[\text{CO}(\text{NH}^2)^2]^2, \text{N}^2\text{O}^5 + 3 \text{HgO}$; c'est du nitrate d'urée trimercurique.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 84, Hg 600, O 160 : Total 876 ou Urée 120, N^2O^5 108, HgO 648 : Total 876. — *Composition centésimale* : C 2,740, H 0,913, N 9,589, Hg 68,493, O 18,265 : Total 100 ou Urée 13,699, N^2O^5 12,329, HgO 73,972 : Total 100. — Trouvé : $(\text{NO}^3)^2\text{Ba}$ 29,85, 27,866, HgS 77,5, 80,3.

D'après nos idées actuelles, sur la constitution du nitrate d'urée, il convient d'ajouter 1 mol. d'eau et d'écrire $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{N}^2\text{O}^5, \text{H}^2\text{O} + 3 \text{HgO}$, autrement dit $2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + 3 \text{HgO}$, formule que l'on peut présenter encore autrement, ainsi que nous l'avons vu.

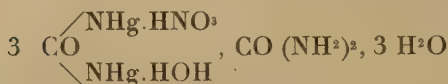
On a l'équation : $6 \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 3 (\text{NO}^3)^2\text{Hg} + 3 \text{H}^2\text{O} = 2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}], 3 \text{HgO} + 4 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}]$.

Le microscope révèle, dans la masse, outre les lamelles de ce composé, des tablettes quadratiques de la combinaison $[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + \text{HgO}$ et des grains ronds de la combinaison $[\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + 2 \text{HgO}$. — Il est impossible d'obtenir le produit exempt de mélange.

Ce sel se comporte comme le nitrate déjà étudié, vis-

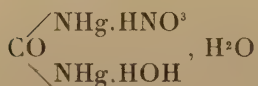
à-vis de la chaleur, de la combustion par CuO , des actions de l'hydrogène sulfuré, de l'acide prussique et de l'acide nitrique.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) estime que le composé de Liebig (formule corrigée) doit s'écrire



Il ne peut toutefois obtenir ce produit et pense même que son existence est improbable, car le nitrate basique de mercurio-urée, en raison de ses propriétés alcalines, décomposerait le nitrate d'urée.

10° NITRATE BASIQUE DE MERCURIO-URÉE :



SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 12, H 5, N 42, Hg 400, O 96 : Total 555, ou Nitrate basique 537, Eau 18 : Total 555. — *Composition centésimale* : C 2,162, H 0,901, N 7,568, Hg 72,072, O 17,297 : Total 100, ou Nitrate basique 96,757, Eau 3,243 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 12, H 3, N 42, Hg 400, O 80 : Total 537. — *Composition centésimale* : C 2,235, H 0,559, N 7,821, Hg 74,488, O 14,897 : Total 100.

En l'absence de toute hypothèse, le sel hydraté peut s'écrire $\text{CO (NH}_2\text{)}_2, \text{NO}^3\text{H}, 2 \text{HgO}$ ou bien encore $\text{CO (NH}_2\text{)}_2, \text{HO} - \text{Hg} - \text{O} - \text{Hg} - \text{ONO}^2$.

Composition moléculaire : comme ci-dessus ou Urée 60, Acide nitrique 63, HgO 432 : Total 555 ou Urée 60, Nitrate mercurique basique 495 : Total 555. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 10,811, Acide nitrique 11,351, HgO 77,838 : Total 100 ou Urée 10,811, Nitrate mercurique basique 89,189 : Total 100.

En doublant la formule, on peut écrire encore $2 \text{CO (NH}_2\text{)}_2, (\text{NO}^3)\text{Hg}, 3 \text{HgO}, \text{H}_2\text{O}$.

Composition moléculaire : C 24, H 10, N 84, Hg 800, O 192 : Total 1110, ou Urée 120, Nitrate mercurique 324, HgO 648, H₂O 18 : Total 1110. — *Composition centésimale* : comme ci-dessus ou Urée 10,811, Nitrate mercurique 29,189, HgO 58,378, Eau 1,622 : Total 100.

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) déclarent qu'une solution d'urée précipite en blanc le nitrate de mercure.

En 1853, Justus Liebig (164) expose ce qui suit :

On mélange une solution d'urée avec une solution de nitrate mercurique très diluée et chaude. On laisse le précipité au contact de l'eau mère. Ce précipité se rassemble assez vite en une poudre blanche, dense, qui, sous le microscope, a la forme de grains ronds constitués par de très petites aiguilles groupées concentriquement.

Le produit a pour formule $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]^2, \text{N}^2\text{O}^5 + 4 \text{HgO}$; c'est du nitrate d'urée tétra-mercurique.

Composition moléculaire : C 24, H 8, N 84, Hg 800 O 176 : Total 1092, ou Urée 120, N²O⁵ 108, HgO 864 : Total 1092. — *Composition centésimale* : C 2,198 H 0,733, N 7,692, Hg 73,260, O 16,117 : Total 100 ; ou Urée 10,989, N²O⁵ 9,890, HgO 79,121 : Total 100. — Trouvé : Urée 10,95, N²O⁵ 9,55, HgO 78,58, 79,14].

D'après nos idées actuelles sur la constitution du nitrate d'urée, il convient d'ajouter 1 mol. d'eau et d'écrire $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{N}^2\text{O}^5, \text{H}_2\text{O} + 4 \text{HgO}$ ou $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{HgO}$, formule que l'on peut présenter encore autrement, ainsi que nous l'avons vu :

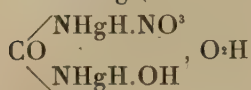
On a l'équation $4 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 (\text{NO}^3)_2 \text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NO}^3\text{H}, 2 \text{HgO} + 3 [\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NO}^3\text{H}]$.

A l'état sec, ce composé roule sur le papier comme du sable fin.

Il se comporte comme les deux nitrates précédents vis-à-vis de la chaleur, de la combustion par CuO, des

actions de l'hydrogène sulfuré, de l'acide prussique et de l'acide nitrique.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) estime que le composé de Liebig (formule corrigée), doit s'écrire :



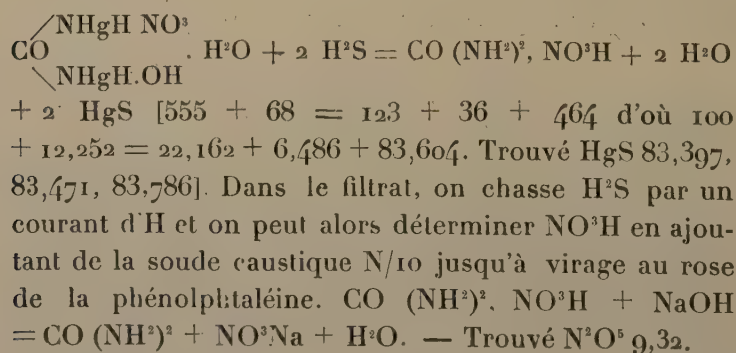
L'auteur le prépare, en effet, par la méthode de Liebig. A une solution aqueuse d'urée, chauffée au bain-marie, on ajoute une solution aqueuse très diluée de nitrate mercurique, contenant juste ce qu'il faut d'acide nitrique libre pour prévenir la décomposition de ce nitrate. Il se produit un précipité floconneux blanc qui, abandonné au sein du liquide, cristallise sous forme de prismes hexagonaux courts. — Même équation de préparation que précédemment.

Analyse. Trouvé : Hg 71,90, 71,96, 72,23, N²O⁵ 9,32.

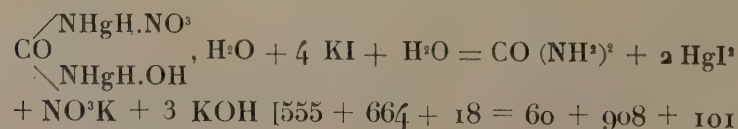
Le nitrate basique, desséché sur acide sulfurique, reste inaltéré : il se décompose à 100°.

Il possède une très légère réaction alcaline. Il est insoluble dans les dissolvants habituels.

Avec H²S, on a :



Avec KI on a :



+ 168 d'où $100 + 119,639 + 3,243 = 10,811 + 163,603 + 18,198 + 30,270$. — Trouvé KOH 30,09, 30,11 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^3 \text{ N}/10$].

Nota. — Ruspaggiari n'a pas démontré que son nitrate basique est susceptible de perdre de l'eau pour devenir anhydre. Ce que l'auteur envisage comme eau de cristallisation pourrait donc être de l'eau de constitution.

11° ACÉTATE DE MERCURIO-URÉE :

$\text{CO} (\text{NHgH. O. CO. CH}^3)^2$.

Composition moléculaire : C 60, H 8, N 28, Hg 400, O 80 : Total 576. — *Composition centésimale :* C 10,417, H 1,389, N 4,861, Hg 69,444, O 13,889 : Total 100.

En 1868, E. Scheitz, J.-E. Marsh, A. Geuther (85) déclarent que l'acétate de mercure n'est pas précipité par une solution d'urée.

En 1896, G. Ruspaggiari (161) dissout 1 mol. d'urée dans l'alcool méthylique et ajoute à la liqueur 2 mol. d'acétate mercurique sec et finement pulvérisé. Il obtient une masse dense, blanche, formée d'aiguilles microscopiques prismatiques. $\text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 (\text{CH}^3.\text{COO})^2\text{Hg} = \text{CO} (\text{NHgH.O.CO.CH}^3)^2 + 2 \text{CH}^3.\text{COOH}$.

Analyse. Trouvé Hg 69,83, 69,71, $\text{CH}^3.\text{COOH}$ 21,11.

Ce composé est insoluble dans les dissolvants ordinaires.

Avec l'hydrogène sulfuré, on a $\text{CO} (\text{NHgH.O.CO.CH}^3)^2 + 2 \text{H}^2\text{S} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{CH}^3.\text{COOH} + 2 \text{HgS}$ [576 + 68 = 60 + 120 + 464 d'où $100 + 11,805 = 10,416 + 20,833 + 80,556$. Trouvé HgS 80,997, 80,862]. Dans le filtrat, on chasse H^2S par un courant d'H et on peut alors doser $\text{CH}^3.\text{COOH}$. Trouvé $\text{CH}^3.\text{COOH}$ 21,11.

Avec KI, on a $\text{CO} (\text{NHgH.O.CO.CH}^3)^2 + 4 \text{KI} + 2 \text{H}^2\text{O} = \text{CO} (\text{NH}^2)^2 + 2 \text{HgI}^2 + 2 \text{CH}^3.\text{COOK} + 2 \text{KOH}$ [576 + 664 + 36 = 60 + 908 + 196 + 112 d'où $100 + 115,277 + 6,25 = 10,416 + 157,639 + 34,028 + 19,444$. Trouvé KOH 19,67, 19,56 : dosage par $\text{SO}^4\text{H}^3 \text{ N}/10$]

APPENDICE

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU MERCURE (AU MINIMUM)

URÉE ET NITRATE MERCUREUX. — En 1845, Werther (129) déclare que le nitrate mercurieux, en solution bouillante, se réduit partiellement en mercure, sous l'influence de l'urée. Par évaporation sur acide sulfurique, la liqueur filtrée abandonne un sel basique de mercure ne contenant pas d'urée.

TITRE XV

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'ARGENT

1° ARGENTO-URÉE : $\text{CO}(\text{NHAg})^2$.

Composition moléculaire : C 12, H 2, N 28, Ag 216, O 16 : Total 274. — *Composition centésimale :* C 2,941, H 0,980, N 6,863, Ag 79,412, O 9,804 : Total 100.

En 1817, William Prout (10) dit : « L'urée s'unit avec la plupart des oxydes métalliques. Sa combinaison avec l'oxyde d'argent est grisâtre : la chaleur la fait détoner et l'oxyde est réduit ».

En 1851, Justus Liebig (165) apporte la contribution suivante. Si, dans une solution aqueuse d'urée, on ajoute de l'oxyde d'argent (de préférence fraîchement précipité) on voit, en peu d'heures à froid, plus rapidement à chaud, l'oxyde se transformer en une poudre granuleuse grise ou jaune grisâtre qui, examinée au microscope, est formée de cristaux transparents.

Chauffé à l'état sec, ce composé dégage de l'ammoniaque, il se forme du cyanate d'argent (qui se détruit par une plus forte chaleur) et de l'hemi-cyanure d'argent : finalement il reste de l'argent pur.

En 1853, Justus Liebig (164) approfondit la question. Lorsqu'on introduit, dans une solution d'urée, de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et encore humide, et qu'on place le mélange dans un endroit dont la température est de 40° à 50° , on voit, au bout de une ou deux heures, l'oxyde d'argent changer de couleur. Il semble se gonfler en certains points, devient grenu et d'une nuance gris vif. Quand la masse tout entière a pris cette coloration, on peut se rendre compte, sous le microscope, qu'elle est formée de cristaux prismatiques, transparents, assez réguliers, et à peine teintés, de la combinaison $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $3 \text{Ag}^2\text{O}$ [*Composition moléculaire* : C 24, H 8, N 56, Ag 648, O 80 : Total 816, ou Urée 120, Ag^2O 696 : Total 816. — *Composition centésimale* : C 2,941, H 0,980, N 6,863, Ag 79,412, O 9,804 : Total 100, ou Urée 14,706, Ag^2O 85,294 : Total 100. — Trouvé (produit desséché dans le vide, sur acide sulfurique) : Urée (dosée par une méthode non mentionnée, peut être à la suite de mise en liberté par H^2S) 14,25. Argent métallique, par calcination du sel 78,517, 78,738, 78,991, 78,782, 78.855, 78.907 d'où l'auteur conclut Ag^2O 84,32, 84,54, 84,81, 83,50, 84,68, 84,75].

Touchée en un point avec un corps incandescent, la combinaison brûle en dégageant de l'ammoniaque et se transforme en une masse cohérente, de couleur sombre, renfermant du cyanate d'argent et de l'argent [On a peut-être $3(2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3 \text{Ag}^2\text{O}) = 6 \text{CONAg} + 12 \text{Ag} + 2 \text{NH}^3 + 2 \text{N}^2 + 9 \text{H}^2\text{O}$]. — Cette masse fait effervescence avec les acides : en particulier, avec l'acide nitrique, elle dégage de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote ou du gaz nitreux [On pourrait écrire en effet

$\text{CONAg} + \text{H}^2\text{O} + 2 \text{NO}^3\text{H} = \text{CO}^2 + \text{NO}^3\text{NH}^4 + \text{NO}^3\text{Ag}$;
 $3 \text{Ag} + 4 \text{NO}^3\text{H} = 3 \text{NO}^3\text{Ag} + \text{NO} + 2 \text{H}^2\text{O}$]. — Lorsqu'on chauffe dans un tube le produit de la combustion, on observe une nouvelle incandescence : le cyanate se décompose, une partie du cyanogène s'échappe sous forme d'acide cyanique, une autre partie reste comme résidu combinée à l'argent. En effet, quand on fait bouillir le résidu avec de l'acide nitrique dilué, on obtient un dépôt constitué par un mélange de cyanure d'argent blanc et de paracyanure d'argent gris.

La combinaison se dissout facilement dans l'acide nitrique sans dégagement de gaz $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $3 \text{Ag}^2\text{O} + 8 \text{NO}^3\text{H} = 2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + 6 \text{NO}^3\text{Ag} + 3 \text{H}^2\text{O}$.

Elle se dissout difficilement dans l'ammoniaque.

En 1873, E. Mulder (170) précipite une solution d'urée et de nitrate d'argent par une lessive de soude et obtient l'argento-urée. On a : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{NO}^3\text{Ag} + 2 \text{NaOH} = \text{CO}(\text{NHAg})^2 + 2 \text{NO}^3\text{Na} + 2 \text{H}^2\text{O}$ ($60 + 340 + 80 = 274 + 170 + 36$ d'où $100 + 566,666 + 133,333 = 456,666 + 283,333 + 60$).

Il est préférable d'opérer en présence d'un excès d'urée. Il se forme alors un précipité gélatineux, se colorant facilement en jaune. C'est le cas, par exemple, lorsqu'on mêle 2 parties d'urée avec 5 parties de nitrate d'argent et qu'on ajoute la lessive de soude : le précipité, d'abord gélatineux, prend de la consistance par le repos et devient facile à laver et à filtrer.

Si, à une solution d'urée, on ajoute la quantité nécessaire de soude, puis du nitrate d'argent, il se forme un précipité d'hydrate argentique. $\text{NO}^3\text{Ag} + \text{NaOH} = \text{NO}^3\text{Na} + \text{AgOH}$. Par addition d'urée, ce précipité se convertit assez rapidement en argento-urée jaunâtre. C'est pourquoi il vaut mieux opérer d'emblée en présence d'un excès d'urée.

Le composé, préparé dans ces conditions, puis séché

dans un dessiccateur, à l'abri de la lumière, est jaune à sa surface et a pour formule $\text{CO}(\text{NHAg})^2$ [Trouvé : C 4,4, H 0,8, N 9,8, Ag 78,8]. — Les résultats analytiques confirment bien la formule $\text{CO}(\text{NHAg})^2$ qui exige C 4,38, H 0,73, N 10,219, Ag 78,832 et infirment la formule de Liebig $2\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3\text{Ag}^2\text{O}$ qui exige C 2,941, H 0,980, N 6,863, Ag 79,412. — Si Liebig avait dosé C, H, N, il n'aurait pas proposé sa formule : d'ailleurs ses dosages d'argent, 78,517, 78,738, 78,991, 78,782, 78,855, 78,907 concordent plus avec la formule de l'auteur qu'avec la sienne propre.

Par ébullition avec l'eau, il y a hydrolyse totale $\text{CO}(\text{NHAg})^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{Ag}^2\text{O}$ [274 + 18 = 60 + 232 d'où 100 + 6,569 = 21,898 + 84,671]. Le chiffre d'urée 21,898 ne s'accorde pas avec le nombre 14,25 par Liebig trouvé, mais peu importe.

Il existe d'ailleurs un autre critérium.

Si le composé a pour formule $\text{CO}(\text{NHAg})^2$, on l'obtient suivant l'équation $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2\text{NO}^3\text{Ag} + 2\text{NaOH} = \text{CO}(\text{NHAg})^2 + 2\text{NO}^3\text{Na} + 2\text{H}^2\text{O}$. 1 mol. d'urée consomme 2 mol. de nitrate d'argent.

Si le composé a pour formule $2\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3\text{Ag}^2\text{O}$, on l'obtient suivant l'équation $2\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 6\text{NO}^3\text{Ag} + 6\text{NaOH} = 2\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 3\text{Ag}^2\text{O} + 6\text{NO}^3\text{Na} + 3\text{H}^2\text{O}$. 1 mol. d'urée consomme 3 mol. de nitrate d'argent.

Pour trancher le différend, on prélève 10 cm³ d'une solution d'urée (1 mol. = 3 litres), on ajoute 30 cm³ d'une solution de soude (1 mol. = 3 litres), puis on verse graduellement une solution de nitrate d'argent (1 mol. = 3 litres). Après addition de 19,5 à 20 cm³ de cette dernière, on voit paraître un louche : après addition de 21 cm³, le trouble est manifeste, car le nitrate d'argent, ayant transformé toute l'urée en argento-urée, se trouve maintenant en excès, et donne avec la soude un précipité d'hydrate argentique. $\text{NO}^3\text{Ag} + \text{NaOH} = \text{NO}^3\text{Na} + \text{AgOH}$.

Ce fait montre que la combinaison a bien pour formule $\text{CO}(\text{NHAg})^2$: dans l'autre hypothèse, le trouble ne serait survenu qu'après addition de 30 cm³ de réactif.

Enfin, si le composé répond bien à la constitution $\text{CO}(\text{NHAg})^2$, en le traitant par l'iodure de méthyle, le bromure d'acétyle, le bromure de bromacétyle, etc., on doit pouvoir obtenir des dérivés de l'urée. L'expérience n'a pas été tentée.

L'argento-urée est exempte d'ammoniaque, comme l'a montré Liebig. Chauffée, elle ne détone pas comme le fait la carbodiimide argentique $\text{C}(=\text{NAg})^2$.

Elle est à peu près insoluble dans l'eau et dans la lessive de soude. Elle est soluble dans l'ammoniaque.

En 1905, Fr. Kutscher et J. Otori (171) préparent l'argento-urée suivant la technique de Mulder, mais en remplaçant la soude par la baryte. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2\text{NO}^3\text{Ag} + \text{Ba}(\text{OH})^2 = \text{CO}(\text{NHAg})^2 + (\text{NO}^3)^2\text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$ [60 + 340 + 171,5 = 274 + 261,5 + 36 d'où 100 + 566,666 + 285,833 = 456,666 + 435,833 + 60].

Il se forme d'abord un précipité volumineux et jaunâtre. En l'espace de 1 à 3 heures, ce précipité se modifie :

1° Il devient consistant ;

2° Il change de couleur, et vire du jaune au blanc parce qu'il passe de l'état amorphe à l'état cristallin.

(La guanidine argentique présente les mêmes phénomènes, mais la transformation est plus lente.)

La variété cristalline est constituée par de petites aiguilles microscopiques, réunies en balai : cette forme est caractéristique et peut servir à la diagnose de l'urée.

L'urée argentique possède bien la formule que lui a assignée Mulder [Trouvé : Argent (par calcination) 78,571].

Elle est très peu soluble dans l'eau, quoique moins insoluble que la guanidine argentique. — Elle se dissout

facilement dans l'acide nitrique $\text{CO}(\text{NHAg})^2 + 3 \text{NO}^3\text{H} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{NO}^3\text{Ag}$.

Elle se dissout facilement dans l'ammoniaque.

On ne peut utiliser sa formation en vue du dosage de l'urée, car la précipitation de cette dernière n'est jamais totale.

2° ARGENTO-URÉE BIODÉE : $\text{CO}(\text{NHAg})^2, \text{I}^2$.

Composition moléculaire : C 12, H 2, N 28, Ag 216, I 254, O 16 : Total 528. — *Composition centésimale* : C 2,273, H 0,379, N 5,303, Ag 40,909, I 48,106, O 3,030 : Total 100.

En 1890, Julius Tafel et Carl Enoch (172) exposent ce qui suit :

a) Quand on pulvérise un mélange d'argento-urée et d'iode sec, il se produit une détonation avec formation d'AgI. On a peut-être $3 \text{CO}(\text{NHAg})^2 + 9 \text{I}^2 = 3 \text{CO} + 4 \text{NI}^3 + 2 \text{NH}^3 + 6 \text{AgI}$;

b) En opérant au contraire suivant une technique spéciale, on obtient une masse verdâtre du composé $\text{CO}(\text{NHAg})^2, \text{I}^2$. »

Analyse [Trouvé N 4,72, I 48,17].

Ce composé est très sensible à l'action de la lumière et se colore rapidement en brun sombre, sans qu'on puisse extraire de l'iode par l'éther.

Faiblement chauffé, il détone avec formation d'AgI.

Chauffé avec de l'alcool, il donne lieu à une vive ébullition $\text{CO}(\text{NHAg})^2, \text{I}^2 + \text{CH}^3.\text{CH}^2\text{OH} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2 + 2 \text{AgI} + \text{CH}^3.\text{CHO}$.

Avec HCl, on a la réaction : $\text{CO}(\text{NHAg})^2, \text{I}^2 + 3 \text{HCl} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl} + 2 \text{AgCl} + \text{I}^2$: on peut extraire l'iode par l'éther.

Nota. — Le composé dont nous venons de parler peut s'écrire :



3^e URÉE ET NITRATE D'ARGENT : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, NO^3Ag .

Composition moléculaire : C 12, H 4, N 42, Ag 108, O 64 : Total 230, ou Urée 60, Nitrate d'argent 170 : Total 230. — *Composition centésimale* : C 5,217, H 1,739, N 18,261, Ag 46,957, O 27,826 : Total 100, ou Urée 26,087, Nitrate d'argent 73,913 : Total 100.

En 1799, Fourcroy et Vauquelin (2) constatent qu'une solution d'urée précipite en blanc le nitrate d'argent.

Ultérieurement, Wohler, traitant de l'urée par le nitrate d'argent et évaporant, observe les transformations suivantes : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2 = \text{CONNH}^4$; $\text{CONNH}^4 + \text{NO}^3\text{Ag} = \text{CONAg} + \text{NO}^3\text{NH}^4$.

En 1845, Werther (129) fait les constatations suivantes : On mélange des solutions aqueuses concentrées de molécules égales d'urée et de nitrate d'argent, soit à froid, soit de préférence en chauffant jusqu'à 50° au plus. Dès que l'on cesse de chauffer, et que l'on évapore sur acide sulfurique ou dans le vide, il cristallise instantanément une combinaison des deux corps réagissants : la solution se prend en cristaux jusqu'à la dernière goutte.

La combinaison obtenue répond à la formule $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 1/2 (\text{Ag}^2\text{O}, \text{N}^2\text{O}^3)$ [*Composition moléculaire* : Urée 60, Ag^2O 116, N^2O^3 54 : Total 230. — *Composition centésimale* : Urée 26,087, Ag^2O 50,435, N^2O^3 23,478 : Total 100. — Trouvé : Ag^2O 49,4, 50,019 49,46 : Nitrate d'urée 50,45].

Ce produit se présente en gros prismes rhombiques brillants, à facettes terminales obliques. L'auteur donne ses constantes cristallographiques.

Les cristaux bien secs, chauffés très lentement et très modérément dans un tube de verre, ne perdent pas d'eau. — A une température un peu plus élevée, ils fondent et émettent des vapeurs d'abord ammoniacales, puis acides, rouges. — Chauffés brusquement, ils se décomposent avec incandescence, détonation et formation de

vapeurs rouges : le résidu est constitué par de l'argent. — Finement pulvérisés, puis introduits dans un creuset de platine que l'on chauffe au bain-marie bouillant, ils ne subissent, en l'espace de 12 heures, aucune altération. Toutefois, au bout de 18 heures, la poudre fine se prend, par le refroidissement, en une masse humide qui, desséchée par une plus forte chaleur, puis refroidie aussitôt, devient encore humide : ce fait paraît indiquer la formation de nitrate d'ammoniaque. $\text{CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{NO}^3\text{Ag} = \text{CONAg} + \text{NO}^3\text{NH}^4$. En reprenant par l'eau, puis filtrant, on ne recueille sur le papier que très peu de CONAg : le filtrat fournit de nouveau des cristaux de la combinaison initiale.

Les cristaux sont solubles, sans décomposition, dans l'eau froide ou bouillante, mais à condition que la solution soit suffisamment étendue. Les cristaux sont solubles également dans l'alcool froid ou bouillant.

La solution aqueuse étendue de la combinaison, portée à l'ébullition, se trouble au bout de quelque temps : pendant le refroidissement, il se dépose de longs cristaux prismatiques de CONAg que, par double décomposition avec NH^4Cl , l'auteur a pu convertir en CONNH^4 puis en urée : $\text{CONAg} + \text{NH}^4\text{Cl} = \text{CONNH}^4 + \text{AgCl}$; $\text{CONNH}^4 = \text{CO}(\text{NH}^2)^2$. — La transformation n'est pas totale : même après de multiples ébullitions, on obtient encore des cristaux inaltérés du produit initial.

Un excès d'acide nitrique détermine une précipitation de nitrate d'urée, immédiate dans les solutions aqueuses concentrées du composé, tardive dans les solutions diluées : toutefois il reste encore de l'urée en solution.

L'acide oxalique donne aussitôt, même dans les solutions très étendues, un précipité pulvérulent composé uniquement d'oxalate d'argent.

Avec HCl bouillant, on a $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Ag} + \text{HCl}$
 $= \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{AgCl}$ [230 + 36,5 = 123 + 143,5
 d'où 100 + 15,869 = 53,478 + 62,391. Trouvé AgCl 61,094].

Avec l'hydrogène sulfuré, on a $2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Ag}]$
 $+ \text{H}^2\text{S} = 2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}] + \text{Ag}^2\text{S}$ [460 + 34 = 246
 + 248 d'où 100 + 7,391 = 53,478 + 53,913]. Après filtra-
 tion et évaporation, le nitrate d'urée cristallise [Trouvé
 Nitrate d'urée 54,444].

Avec une solution bouillante de sel de cuisine, on a
 la réaction : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Ag} + \text{NaCl} + \text{H}^2\text{O} =$
 $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Na}, \text{H}^2\text{O} + \text{AgCl}$ [230 + 58,51 + 18 = 163
 + 143,5 d'où 100 + 25,434 + 7,826 = 70,869 + 62,391.
 Trouvé AgCl 61,068].

Une lessive alcoolique de soude, bien exempte de
 composés chlorés, donne, dans la solution du composé,
 un précipité jaunâtre formé d'urée et d'oxyde d'argent.
A priori, on doit avoir $2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Ag}] + 2 \text{NaOH}$
 $= 2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{Ag}^2\text{O} + 2 \text{NO}^3\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$. Or le produit,
 séché à 120°, ne perd pas de poids et abandonne par
 calcination 78,152 pour cent d'argent (correspondant à
 83,941 d'Ag²O). Werther admet en conséquence qu'il a
 pour formule $4 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, 5 \text{Ag}^2\text{O}$ [*Composition molé-*
culaire : C 48, H 16, N 112, Ag 1080, O 144 : Total
 1400, ou Urée 240, Ag²O 1160 : Total 1400. — *Compo-*
sition centésimale : C 3,428, H 1,143, N 8, Ag 77,143,
 O 10,286 : Total 100, ou Urée 17,143, Ag²O 82,857 : Total
 100]. Toutefois, cette composition lui paraissant peu
 vraisemblable, il préfère envisager le produit comme un
 mélange de combinaison inaltérée, de carbonate alcalin
 resté adhérent, et d'oxyde d'argent. — Ce produit
 chauffé à l'état sec, donne des vapeurs ammoniacales.
 Par ébullition avec l'eau, il noircit, en raison de la
 mise en liberté d'argent métallique.

Nota. — Les résultats analytiques de Werther,
 s'accordent mieux avec la formule bien plus simple

$3 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, $4 \text{ Ag}^2\text{O}$ (*Composition moléculaire* : C 36, H 12, N 84, Ag 864, O 112 : Total 1108, ou Urée 180, Ag^2O 928 : Total 1108. — *Composition centésimale* : C 3,249, H 1,083, N 7,581, Ag 77,979, O 10,108 : Total 100, ou Urée 16,245, Ag^2O 83,754].

D'ailleurs, il nous paraît à peu près évident que Werther a dû obtenir l'argento-urée, laquelle renferme 78,832 pour cent d'argent. Les constituants sont en effet dans les conditions fixées par Mulder : excès d'urée par rapport au nitrate d'argent. On aurait dès lors l'équation ci-contre : $2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Ag}] + 2 \text{ NaOH} = \text{CO}(\text{NHAg})^2 + \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Na}, \text{H}^2\text{O} + \text{NO}^3\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$.

4° URÉE ET NITRATE D'ARGENT : $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 \text{ NO}^3\text{Ag}$.
Composition moléculaire : C 12, H 4, N 56, Ag 216, O 112 : Total 400, ou Urée 60, Nitrate d'argent 340 : Total 400. — *Composition centésimale* : C 3, H 1, N 14, Ag 54, O 28 : Total 100, ou Urée 15, Nitrate d'argent 85 : Total 100.

En 1845, Werther (129) déclare ce qui suit :

Quand on évapore dans le vide une solution aqueuse contenant 1 mol. d'urée et 3 ou 4 mol. de nitrate d'argent, il se dépose :

d'abord, des cristaux du composé $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{Ag}$;
 puis, des cristaux du composé $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 \text{ NO}^3\text{Ag}$;
 finalement, des cristaux d' NO^3Ag pur.

» Le nouveau produit répond à la formule

$\text{CO}(\text{NH}^2)^2, (\text{Ag}^2\text{O}, \text{N}^2\text{O}^5)$ [Trouvé : Nitrate d'argent 83, 83, 67].

Il se présente en gros prismes rhombiques brillants à facettes terminales droites. L'auteur donne ses constantes cristallographiques.

Les propriétés chimiques de cette combinaison sont les mêmes que celles de la précédente.

Avec HCl, on a la réaction $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, 2 \text{ NO}^3\text{Ag} + 2 \text{ HCl} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H} + \text{NO}^3\text{H} + 2 \text{ AgCl}$ [400 + 73 = 123

+ 63 + 287, d'où $100 + 18,25 = 30,75 + 15,75 + 71,75$].

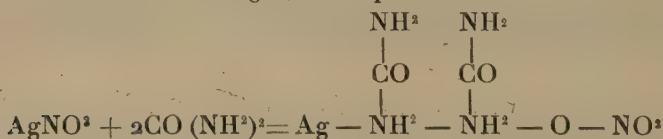
Avec H^2S , on a la réaction $CO(NH^2)^2, 2NO^3Ag + H^2S = CO(NH^2)^2, NO^3H + NO^3H + Ag^2S$ [$400 + 34 = 123 + 63 + 248$, d'où $100 + 8,5 = 30,75 + 15,75 + 62$].

5° NITRATE D'ARGENT URÉIQUE. — En 1907, Nicola Castoro (173) dissout 5 gr. de nitrate d'argent pur dans 4 ou 5 cm^3 d'eau distillée et ajoute peu à peu, à la liqueur, de l'ammoniaque concentrée. Il se forme du nitrate d'argent ammoniacal, ou nitrate d'argent ammonio-ammonium, ou nitrate d'argent diamine, que l'auteur obtient à l'état solide en le précipitant par l'alcool. $AgNO^3 + 2NH^3 = Ag - NH^3 - NH^3 - O - NO^3$.

Castoro prépare un sel analogue avec l'urée. Ce sel a une belle couleur jaune canari.

Le mémoire ne donne aucun autre détail.

Par raison d'analogie, on a peut-être



TITRE XVI

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'OR

1° CHLORAUROATE D'URÉE : $2CO(NH^2)^2, AuCl^4H$.

Composition moléculaire : C 24, H 9, N 56, Au 197, Cl 142, O 32 : Total 460, ou Urée 120, Acide chloraurique 340 : Total 460. — *Composition centésimale :* C 5,217, H 1,956, N 12,174, Au 42,826, Cl 30,870, O 6,957 : Total 100, ou Urée 26,086, Acide chloraurique 73,914 : Total 100.

En 1880, W. Heintz (174) prend connaissance du mémoire de Lossen (175) sur l'oxydation du blanc d'œuf par le permanganate de potasse, mémoire dans lequel

cet auteur déclare qu'il se forme, non de l'urée, mais de la guanidine dont le chloraurate est caractéristique et facile à obtenir.

Ce résultat incite Heintz à préparer le chloraurate d'urée. Comme conclusion de ses recherches, il trouve que l'acide chloraurique forme avec l'urée deux combinaisons qu'on ne peut confondre

ni avec le chloraurate de guanidine, tant elles sont solubles dans l'eau,

ni avec le chlorure d'or, parce qu'elles ne tombent pas en déliquescence dans l'air non saturé d'humidité.

Heintz dissout dans l'eau 1 mol. d'urée et 1 mol. du composé AuCl^4H , 3 H^2O (le produit commercial contient en réalité un peu moins d' HCl et d'eau). Il se dépose de fines aiguilles jaunes, qu'on recueille, qu'on exprime fortement et qu'on fait recristalliser. Ces aiguilles répondent sensiblement à la formule $2 \text{CO}(\text{NH}^3)^2$, AuCl^4H . Par dessiccation à $95-98^\circ$, elles perdent peu de poids. Par calcination, elles laissent un résidu d'or métallique de 42,97 pour cent.

Une seconde préparation, effectuée dans les mêmes conditions, mais plus en grand, donne un produit, de propriétés identiques, accusant, par calcination, 42,98 pour cent d'or.

La formule, requérant 42,826 d'or, la concordance est bonne. Cependant deux déterminations d'azote, selon la méthode de Will et Warrentrapp, fournissent $\text{N} = 11,51$ pour cent et $\text{N} = 11,31$ pour cent, moyenne 11,41, soit environ 0,55 en moins que le chiffre théorique 12,174. La suite des recherches va nous donner l'explication de cette divergence.

L'eau mère de la deuxième cristallisation donne, par évaporation, des cristaux de 3^e jet qui ne sont plus de fines aiguilles jaunes, faciles à dessécher, et par suite perdant peu de poids à 95° , mais au contraire de grosses

aiguilles orangé foncé, renfermant de l'eau de cristallisation, et par suite perdant davantage de poids à 95-98°. Ces aiguilles répondent maintenant à la formule $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Voir le sel suivant). Analyse [Trouvé : Sel hydraté, Eau 4,63, Au 46,60. — Sel anhydre Au 48,58]. La teneur en eau s'accorde avec celle qu'exige la formule (théorie 4,306); la teneur en or est un peu faible (théorie 47,129 et 49,25).

En conséquence, dans les deux premières cristallisations, on recueille un mélange formé de beaucoup du composé $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H}$ et très peu du composé $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$: dans la troisième cristallisation, c'est exactement l'inverse.

Vu leur grande solubilité dans l'eau, on ne peut séparer complètement les deux chloraurates par cristallisations fractionnées.

Chloraurate $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H}$ chimiquement pur. On dissout, dans très peu d'eau chaude, 7 parties de chloraurate $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H}$, chimiquement pur (voir le sel suivant) et 1 partie d'urée. Par refroidissement de la solution filtrée claire, il se forme de fines aiguilles jaune vif que l'on recueille, que l'on égoutte le plus fortement possible et que l'on exprime finalement entre deux papiers. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ [418 + 60 = 460 + 18 d'où 7 + 1,004 = 7,703 + 0,301].

Analyse [Trouvé : Pas de perte de poids à 95°. C 5,37, H 2,12, N 11,69, Au 42,73.]

Ce chloraurate est stable à l'air. Il fond, sans projection de bulles, un peu au-dessus de 100°, en une liqueur rouge orangé qui, par refroidissement, se prend en une masse d'aiguilles jaune brunâtre. Si on porte cette liqueur à l'ébullition, sa couleur force, et il se sublime

un composé blanc, formé en majeure partie de chlorure d'ammonium.

Le chloraurate est très soluble dans l'eau chaude. Par refroidissement, la solution se prend en une masse à moitié solide, formée d'aiguilles enchevêtrées. — Le chloraurate se dissout très facilement dans l'alcool et fournit une solution orangée qui, par évaporation spontanée, régénère les fines aiguilles jaunes du composé initial. — Le chloraurate se dissout entièrement dans une grande quantité d'éther absolu et fournit une solution jaune qui, par évaporation spontanée, régénère les aiguilles jaunes. Si on fait bouillir la solution jaune, jusqu'à ce que l'éther soit réduit à un petit volume, la portion indissoute se réunit au fond du vase, sous forme d'une liqueur dense rouge orangé.

2° CHLORAUATE D'URÉE : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, AuCl_2H , H_2O .

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 12, H 7, N 28, Au 197, Cl 142, O 32 : Total 418, ou Urée 60, Acide chloraurique 340, Eau 18 : Total 418. — *Composition centésimale* : C 2,871, H 1,675, N 6,699, Au 47,129, Cl 33,971, O 7,655 : Total 100 ou Urée 14,354, Acide chloraurique 81,340, Eau 4,306 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 12, H 5, N 28, Au 197, Cl 142, O 16 : Total 400, ou Urée 60, Acide chloraurique 340 : Total 400. — *Composition centésimale* : C 3, H 1,25, N 7, Au 49,25, Cl 35,5, O 4 : Total 100, ou Urée 15, Acide chloraurique 85 : Total 100.

En 1880, W. Heintz (174) donne les indications suivantes :

Pour obtenir ce composé à l'état chimiquement pur, on recueille tous les cristaux orangé foncé de 3^e cristallisation (voir le sel précédent), et on les dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans une solution très étendue d'HCl. Le chloraurate que nous cherchons à obtenir reste inaltéré : l'autre se transforme en celui-là.

$2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2 \cdot \text{AuCl}^4\text{H} + \text{HCl} + \text{H}^2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{AuCl}^4\text{H}, \text{H}^2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}$. On abandonne à l'évaporation dans le vide sulfurique. Le chloraurate cristallise.

Analyse [Trouvé : Sel hydraté : Eau 4,48 (moyenne de 4 expériences). Sel anhydre : C 3,29, H 1,55, N 6,96, Au 49,04, 49,22, 49,32 (moyenne 49,19)].

Ce chloraurate se présente en cristaux rouge orangé, ayant la forme de prismes ou d'aiguilles.

Il est stable à l'air, autrement dit il ne s'y décompose pas et n'y tombe pas en déliquescence. — Chauffé, il fond, avec élimination d'eau, en une liqueur rouge orange, qui se prend en cristaux par refroidissement. Si on porte cette liqueur à l'ébullition, il se forme un brouillard blanc et il se dépose un sublimé blanc, formé en majeure partie de chlorure d'ammonium.

Le chloraurate est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Conclusion. — Le sel anhydre $\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{AuCl}^4\text{H}$ peut, en solution aqueuse, fixer 1 molécule d'urée ou 1 molécule d'eau. L'urée est apte à remplacer l'eau de cristallisation du sel hydraté.

TITRE XVII

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU PLATINE

1° CHLOROPLATINATE D'URÉE : $2 \text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{PtCl}^6\text{H}^2$.

SEL HYDRATÉ. — *Composition moléculaire* : C 24, H 14, N 56, Pt 195, Cl 213, O 64 : Total 566, ou Urée 120, Acide chloroplatinique 410, Eau 36 : Total 566. — *Composition centésimale* : C 4,240, H 2,474, N 9,894, Pt 34,452, Cl 37,633, O 11,307 : Total 100, ou Urée 21,201, Acide chloroplatinique 72,439, Eau 6,360 : Total 100.

SEL ANHYDRE. — *Composition moléculaire* : C 24, H 10, N 56, Pt 195, Cl 213, O 32 : Total 530, ou Urée 120, Acide chloroplatinique 410 : Total 530. — *Composition*

centésimale : C 4,528, H 1.887, N 10,566, Pt 36,792, Cl 40,189, O 6,038 : Total 100, ou Urée 22,641, Acide chloroplatinique 77,359 : Total 100.

En 1879, W. Heintz (176) réalise l'expérience suivante : On prépare une solution aqueuse concentrée renfermant 2 molécules d'urée. On prépare une solution aqueuse concentrée renfermant 1 molécule d'acide chloroplatinique PtCl^6H^2 , 6 H^2O . On mélange. On concentre dans le vide sulfurique. — Dès que la liqueur est devenue sirupeuse, il se forme, à sa surface, des croûtes cristallines d'une substance dure, jaune brun foncé, devenant au bout de quelque temps jaune mat. On a soin de détruire fréquemment ces croûtes par agitation et de continuer à évaporer dans le vide. Il se dépose finalement, au fond du vase, des cristaux que l'on recueille, essore et exprime, puis que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Ces cristaux sont colorés en jaune et répondent à la formule $2 \text{CO} (\text{NH}')^2$, PtCl^6H^3 , 2 H^2O .

Le chloroplatinate se présente généralement sous forme de tablettes rectangulaires, composées de prismes rhombiques qui atteignent parfois un grand développement. C'est le cas notamment, non pas quand on évapore la solution dans le vide, mais quand on dissout, à l'aide d'une douce chaleur, les cristaux dans leur eau mère, et qu'on soumet la liqueur au refroidissement et à une évaporation lente sur acide sulfurique.

Les cristaux se développent souvent imparfaitement : d'autre part, ils se modifient à l'air : la forme cristalline est donc difficile à déterminer.

Les cristaux, abandonnés sur acide sulfurique, sont longs à perdre leur eau de cristallisation : l'emploi concomitant du vide n'accélère que peu la dessiccation.

Les cristaux, chauffés à 95-97° deviennent anhydres, mais très lentement.

Analyse [Trouvé : Sel hydraté : Eau 6,55, Sel anhydre C 4,64, H 2,12, N 10,36, Pt 37,03, 37,12 : moyenne 37,08].

Les cristaux, chauffés à 105°, diminuent progressivement de poids. Au bout de 24 heures de chauffage, la constance de poids est atteinte, mais il y a eu décomposition du sel.

Sous l'influence de la chaleur, on aurait en effet :
 $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PtCl}_6\text{H}^2, 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PtCl}_6\text{H}^2 + 2 \text{ H}_2\text{O}.$

$2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PtCl}_6\text{H}^2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ CO}^2 + 2 \text{ NH}_3 + \text{PtCl}_6 (\text{NH}_4)^2.$

$2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PtCl}_6\text{H}^2 = 2 \text{ CONH} + \text{PtCl}_6 (\text{NH}_4)^2, 3 \text{ CONH} = (\text{CONH})^3.$

$2 [2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PtCl}_6\text{H}^2, 2 \text{ H}_2\text{O}] = 2 \text{ HN} = \text{C (NH}_2\text{)}_2, \text{ PtCl}_6\text{H}^2 + 2 \text{ CO}^2 + \text{PtCl}_6 (\text{NH}_4)^2 + 4 \text{ H}_2\text{O}$

Si on fait bouillir le résidu avec un peu d'eau, on obtient après filtration :

des cristaux octaédriques de chloroplatinate d'ammonium ;

des cristaux prismatiques incolores d'acide cyanurique ;

des aiguilles ou des prismes jaunes d'un corps qui pourrait être le chloroplatinate de guanidine, car dans l'eau, il est plus soluble que le chloroplatinate d'ammonium et moins soluble que le chloroplatinate d'urée.

Les cristaux de chloroplatinate d'urée sont extrêmement solubles dans l'eau, de sorte qu'ils tombent en déliquescence à l'air humide. Par contre, ils s'effleurissent, quoique difficilement, dans l'air sec. Ils se maintiennent sensiblement inaltérés dans l'air peu humide, différence avec le chlorure platinique qui, lui, serait déliquescent.

Les cristaux sont excessivement solubles dans l'alcool, même absolu, mais ne se reforment pas par refroidissement de la solution alcoolique concentrée chaude. — Le sel anhydre lui-même se dissout très facilement dans

l'alcool absolu : l'éther absolu le reprécipite sous forme de liqueur.

Les cristaux sont insolubles dans l'éther : toutefois, si on arrose le sel, même anhydre, avec de l'éther qui n'a pas été rigoureusement privé d'eau et d'alcool, on obtient une masse semi-liquide.

2° CHLOROPLATINATE D'URÉE : 4 CO (NH)^2 , PtCl^2H^2 .
Composition moléculaire : C 48, H 18, N 112, Pt 195, Cl 213, O 64 : Total 650, ou Urée 240, Acide chloroplatinique 410 : Total 650. — *Composition centésimale* : C 7,385, H 2,769, N 17,231, Pt 30, Cl 32,769, O 9,846 : Total 100, ou Urée 36,923, Acide chloroplatinique 63,077 : Total 100.

En 1907, Robert Howson Pickard et Joseph Kenyon (177), indiquent ce qui suit :

Le chloroplatinate d'urée, obtenu en partant d'une solution alcoolique d'urée et d'acide chloroplatinique, cristallise, au sein de l'acide chlorhydrique dilué, en prismes rhombiques rouges, et fond à 119-120°.

Il a pour formule 4 CO (NH)^2 , PtCl^2H^2 .

Analyse [Trouvé : Pt 30].

TITRE XVIII

COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU PALLADIUM

URÉE ET CHLORURE PALLADEUX : 2 CO (NH)^2 , PdCl^2 .
Composition moléculaire : C 24, H 8, N 56, Pd 106,5, Cl 71, O 32 : Total 297,5, ou Urée 120, Chlorure palladeux 177,5 : Total 297,5. — *Composition centésimale* : C 8,067, H 2,689, N 18,824, Pd 35,798, Cl 23,866, O 10,756 : Total 100, ou Urée 40,336, Chlorure palladeux 59,664 : Total 100.

En 1879, E. Drechsel (178) indique ce qui suit :

On prépare une solution de chlorure palladeux, concentrée au maximum, contenant le moins possible

d'HCl libre et complètement privée de chlorure palladique par des évaporations répétées. On la mêle à une solution concentrée d'urée. Il se forme un précipité cristallin jaune brun. Si on a opéré avec une solution ne contenant que du chlorure palladeux, l'eau mère qui surnage le précipité est incolore : si on a utilisé une solution renfermant encore du chlorure palladique, cette eau mère reste brunâtre.

La précipitation achevée, on recueille le précipité sur un filtre, on le lave avec une solution concentrée d'urée, puis avec de l'alcool absolu jusqu'à ce que ce dernier ne dissolve plus rien. Finalement, on dessèche filtre et précipité à une chaleur modérée.

Le nouveau composé constitue une poudre jaune brunâtre, que le microscope révèle cristalline, et qui a pour formule $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PdCl}_2$. Analyse : [Trouvé : Pd (par calcination du sel, en creuset fermé) 36,15, 36,15, 35, 81].

Ce corps est très difficilement et très lentement soluble dans l'eau froide. Il est de même difficilement et lentement soluble dans HCl dilué froid : à chaud, il s'y dissout facilement, mais ne cristallise pas par refroidissement. — Il est pour ainsi dire insoluble dans l'alcool ainsi que dans une solution concentrée d'urée.

Vu son insolubilité comparable à celle du chloroplatinate d'ammonium, on pouvait songer à utiliser sa formation pour la détermination quantitative de l'urée. Les essais effectués n'ont pas été couronnés de succès. Les raisons en sont :

d'une part, l'action dissolvante de HCl, d'où la réaction $2 \text{ CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ PdCl}_2 + 2 \text{ HCl} = 2 [\text{CO (NH}_2\text{)}_2, \text{ HCl}] + \text{PdCl}_2$; d'autre part, en raison de la présence d'un excès de chlorure palladeux, la formation d'un composé soluble que l'alcool ne précipite pas.

Si on ne peut déterminer l'urée au moyen du chlorure

palladeux, on peut, par contre, précipiter totalement le palladium de ses solutions, au moyen de l'urée. Les conditions de réussite sont : Absence de chlorure palladique, de chlorures alcalins et alcalino-terreux, emploi d'un excès suffisant d'urée pour précipiter tous les acides présents, et utilisation de solutions concentrées. — Parcus, étudiant en chimie à Darmstadt, effectue les expériences suivantes, sous le contrôle de l'auteur. Il prépare une solution de chlorure palladeux, la précipite par l'urée, recueille le précipité et le calcine, ceci dans le but d'obtenir du palladium pur, le métal commercial renfermant toujours du cuivre. Il pèse ce palladium, le dissout dans l'eau régale, évapore la solution à siccité en présence d'HCl, renouvelle plusieurs fois cette dernière opération, dissout finalement le résidu dans le moins possible d'HCl et précipite par une solution d'urée. Il recueille ce précipité, le dessèche, le calcine, réduit par l'hydrogène les produits d'oxydation qui pourraient être présents, et pèse enfin le palladium réduit. Il recueille ainsi 99,82, 98,58, 99,04, 99,69, 99,50, 98,85, 98,59, moyenne 99,15 pour cent du palladium mis en œuvre. La perte observée tient probablement à ce que la solution initiale de chlorure palladeux contenait des chlorures de cuivre, de fer et de platine.

Le sel $2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, PdCl^2 se décompose déjà à froid par l'acide nitrique concentré : $2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{PdCl}^2 + 2 \text{ NO}^3\text{H} = 2 (\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{NO}^3\text{H}) + \text{PdCl}^2$.

Sa solution chlorhydrique chaude, traitée par l'hydrogène sulfuré, donne $2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2$, $\text{PdCl}^2 + \text{H}^2\text{S} = 2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}] + \text{PdS}$. Par évaporation, la faible quantité de PdS restée dissoute se précipite. Si on traite le filtrat par du carbonate de baryum, on a : $2 [\text{CO}(\text{NH}^2)^2, \text{HCl}] + \text{CO}^3\text{Ba} = 2 \text{ CO}(\text{NH}^2)^2 + \text{BaCl}^2 + \text{H}^2\text{O} + \text{CO}^2$. Il suffit d'évaporer à siccité et de reprendre par l'alcool absolu pour dissoudre l'urée.

Quand on fait bouillir longtemps une solution chlorhydrique du composé, il se forme un léger précipité. La liqueur, filtrée et évaporée, dépose des cristaux jaunes de chlorure palladeux diammoniacal ou chlorure de palladosamine (ou de palladamine) $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 = \text{Pd}(\text{NH}_3 - \text{Cl})^2$. [*Composition moléculaire* : Pd 106, 5, Cl 71, N 28, H 6 : Total, 211,5. — *Composition centésimale* : Pd 50,354, Cl 33,570, N 13,239, H 2,837 : Total 100. — Trouvé Pd (par calcination) 50,04]. — L'eau mère renferme du chlorure palladeux tétraammoniacal ou chlorure de palladodiamine $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 = \text{Pd}(\text{NH}_3)^4\text{Cl}^2$: en effet, elle donne avec HCl un précipité cristallin jaune et avec PdCl_2 un précipité rouge brun cristallisant en petites aiguilles. $\text{Pd}(\text{NH}_3)^4\text{Cl}^2 + \text{PdCl}_2 = \text{Pd}(\text{NH}_3)^4\text{PdCl}^4$. On a donc $\text{CO}(\text{NH}_2)^2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}^2 + 2\text{NH}_3$; $\text{PdCl}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Pd}(\text{NH}_3)^4\text{Cl}^2$ autrement dit $2\text{CO}(\text{NH}_2)^2$, $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}^2 + \text{Pd}(\text{NH}_3)^4\text{Cl}^2$.

Par ébullition de sa solution aqueuse, ou par addition d'acide, on a comme on sait $\text{Pd}(\text{NH}_3)^4\text{Cl}^2 = \text{Pd}(\text{NH}_3)^2\text{Cl}^2 + 2\text{NH}_3$.

La solution aqueuse de $\text{Pd}(\text{NH}_3)^2\text{Cl}^2$ se décompose par une longue ébullition, avec séparation d'un précipité brun noir.

Quand on chauffe le sel $2\text{CO}(\text{NH}_2)^2$, PdCl_2 en présence de beaucoup d'eau, il se dissout graduellement avec coloration brun foncé. — Par une longue ébullition, la solution devient progressivement jaune vif et il se sépare constamment un précipité brun noir. On filtre, on évapore au bain-marie : par refroidissement, il se sépare des cristaux jaunes et des cristaux blancs. On les sépare par l'esprit de vin qui dissout les cristaux incolores. Les cristaux jaunes ne peuvent être recristallisés au sein de l'eau, car ils donnent avec cette dernière une solution trouble. Les cristaux incolores, par contre, sont très facilement solubles dans l'eau : la solu-

tion ne donne aucun précipité avec HCl : par évaporation spontanée avec PdCl_2 , elle donne de belles aiguilles de chlorure de palladammonium.

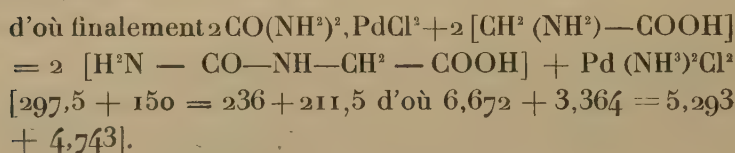
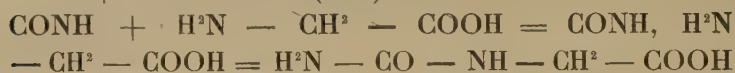
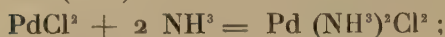
En somme, dans le cas de chauffage avec l'eau pure, l'absence d'HCl libre fait que l'ébullition doit être poursuivie plus longtemps pour que la décomposition soit apparente et que le sel $\text{PdCl}_2, 4 \text{NH}_3$ soit complètement détruit.

Quand on évapore au bain-marie une solution de $2 \text{CO} (\text{NH}_3)^2$, PdCl_2 en présence d'un excès de PdCl_2 , le résidu sirupeux se boursoufle avec dégagement de CO^2 et devient graduellement cristallin. Par cristallisations répétées au sein de l'eau, on peut en extraire du biuret. L'eau mère renferme le composé $\text{Pd} (\text{NH}_3)^4 \text{Cl}_2$, car elle donne avec PdCl_2 un précipité qui cristallise en longues aiguilles rouge brun $\text{Pd} (\text{NH}_3)^4 \text{Cl}_2 + \text{PdCl}_2 = \text{Pd} (\text{NH}_3)^4 \text{PdCl}_4$ [Même composition centésimale que $\text{Pd} (\text{NH}_3)^2 \text{Cl}_2$: Trouvé Pd 50,69]. — Le biuret s'engendre comme suit : $\text{CO} (\text{NH}_3)^2 = \text{CONNH}^1 = \text{CONH} + \text{NH}_3$; $\text{CONH} + \text{CO} (\text{NH}_3)^2 = \text{CONH}, \text{CO} (\text{NH}_3)^2 = \text{H}^2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2$. Il est facile de démontrer que CONH agit sur l'urée pour donner du biuret. A cet effet, on mélange des solutions diluées de CONK et d'urée et on acidule légèrement par l'acide acétique. $\text{CONK} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = \text{CONH} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$. Au bout de quelques heures de contact, on porte la liqueur au bain-marie et on évapore : la liqueur reste complètement claire. CONH a réagi sur l'urée pour produire du biuret. On acidule le résidu par un peu d'acide sulfurique, on mêle la solution avec son volume d'alcool, on élimine par filtration le précipité formé et on évapore le filtrat : la liqueur donne la réaction du biuret : coloration rose avec le sulfate de cuivre et la potasse. — D'autre part, quand on dissout l'urée dans HCl, qu'on évapore la liqueur au bain-marie, puis qu'on chauffe le

résidu de chlorhydrate d'urée pendant plusieurs heures, jusqu'à cristallisation partielle au cours du refroidissement, il se forme de petites quantités de biuret.

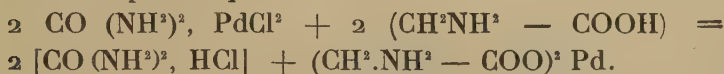
$$2 [\text{CO} (\text{N}^2\text{H}^2), \text{HCl}] = \text{H}^2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}^2 \cdot \text{HCl} + \text{NH}^4\text{Cl}.$$

Pour terminer, l'auteur fait agir le glycocolle sur son sel palladoso-uréique : par analogie avec ce que nous avons vu pour la formation du biuret, il se propose de réaliser les transformations suivantes :



Pour voir s'il se forme bien de l'acide hydantoïque et du chlorure de palladosamine, on dissout dans l'eau 6,672 gr. du sel uréique et 3,364 gr. de glycocolle. On fait bouillir la solution et on évapore au bain-marie. Il se dégage de l'anhydride carbonique, avec vive effervescence. On laisse refroidir, on humecte le résidu avec de l'eau, il y a production de cristaux. On chauffe : les cristaux se dissolvent et la liqueur se reprend en cristaux par refroidissement. On lave les cristaux à l'eau froide et on fait recristalliser dans l'eau chaude. Le produit obtenu se présente en magnifiques aiguilles jaune vif : c'est de l'amino-acétate palladeux $(\text{CH}^2 \cdot \text{NH}^2 - \text{COO})^2\text{Pd}$ [*Composition moléculaire* : C 48, H 8, N 28, Pd 106,5, O 64 : Total 254,5. — *Composition centésimale* : C 18,861, H 3,143, N 11,002, Pd 41,847, O 25,147 : Total 100 — Trouvé : C 19,06, H 3,25, N 11,20, Pd 41,82]. — Ce produit est difficilement soluble dans l'eau froide,

se décompose graduellement à l'air et rapidement sur acide sulfurique. Sa solution, évaporée au bain-marie, donne un sirop incristallisable, mais qui se prend néanmoins en cristaux après addition d'eau. Il prend naissance d'après l'équation



Il se forme en outre un peu de biuret, de bases palladiques et de chlorure d'ammonium.

Par contre, on n'obtient pas l'acide hydantoïque escompté.

CONCLUSIONS

L'urée est le plus important des composés azotés de la chimie biologique. Sa constitution chimique et ses propriétés nous sont actuellement bien connues.

Les sels de l'urée sont au contraire très mal étudiés. Les ouvrages de chimie français ne mentionnent que les composés ayant reçu une application analytique (nitrate, oxalate, combinaisons mercurielles). Les périodiques français ne décrivent que quelques rares combinaisons isolées : il ne saurait d'ailleurs en être autrement puisque le *Bulletin de la Société chimique de France*, par exemple, est loin d'analyser tous les travaux qui paraissent hors de notre territoire. Les ouvrages étrangers se montrent également très sobres de détails. Le *Traité de Chimie organique de Beilstein*, toujours si remarquablement documenté, est néanmoins incomplet sur le sujet qui nous occupe.

En conséquence, il nous a paru utile de décrire systématiquement tous les sels de l'urée et d'approfondir leur constitution chimique :

1° En publiant tout ce qui a été dit jusqu'ici sur la question, nous avons d'abord l'avantage de combler une lacune scientifique ;

2° Cap et Henry ont signalé autrefois la présence, dans l'urine, de certains sels d'urée : lactate, hippurate, urate. L'existence de ces sels a été niée ultérieurement, et regardée même comme impossible. Il y aura peut-être

lieu de modifier cette manière de voir, puisque l'on a pu obtenir des sels voisins, tels que : glycolate, paranitrohippurate, dialurate ;

3° L'urée, produit d'élimination urinaire, jouit de propriétés diurétiques en excitant l'épithélium rénal, au même titre que l'anhydride carbonique, produit d'élimination respiratoire, tend à provoquer l'inspiration par excitation bulbaire.

Les sels de l'urée sont donc susceptibles d'applications thérapeutiques. Ainsi le quinate d'urée est employé en pharmacie sous le nom d'Urol. De même, le benzoate pourrait sans doute être utilisé pour provoquer la diurèse et réaliser l'antisepsie de l'appareil urinaire. Certains sels d'urée ont eu autrefois les honneurs du formulaire et sont tombés dans l'oubli : on prescrivait d'ailleurs des sels dans lesquels on utilisait, non pas les propriétés de l'urée, mais celles des corps qui lui étaient annexés (quinine, dans le cas du chlorhydrate double d'urée et de quinine, mercure, dans le cas de certaines préparations mercurielles) ;

4° Les formules de constitution des sels de l'urée, outre leur intérêt chimique, pourront permettre de prévoir les propriétés physiologiques desdits sels. C'est ainsi, par exemple, que M. le Professeur Pouchet, étudiant les dérivés chlorés des carbures saturés, a montré que, d'après leur structure, on pouvait savoir d'avance s'ils seraient anesthésiques ou toxiques.

Vu : le Président de la thèse,
G. POUCHET

Vu : le Doyen,
LANDOUZY

Vu et permis d'imprimer
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris
Pour le Vice-Recteur
L'Inspecteur de l'Académie
J. COMBARIEU

BIBLIOGRAPHIE

Ah que voilà de beaux enfants !
Disait certain seigneur au gros Colas leur père.
Qu'ils sont frais, gaillards et puissants !
Nous autres, gens de cour, nous voyons au contraire
Les nôtres toujours languissants,
Toujours malsains et toujours blêmes.
Comment faites-vous donc, vous autres paysans ?
— Pargué, dit-il : Monsieur, je les faisons nous-mêmes.

Pour avoir une bibliographie exacte, nous avons suivi le conseil du paysan.

LISTE DES ABRÉVIATIONS UTILISÉES

All.....	Zeitschrift des Allgemeinen osterreichischen Apotheker Vereines.
American.....	American Chemical Journal.
Annales....	Annales de chimie et de physique.
Annalen (Lieb.)...	Justus Liebig's Annalen der chemie.
Annalen (Pog.)...	Annalen der Physik (Poggendorff).
Anorg.....	Zeitschrift fur anorganische Chemie.
Archiv.....	Archiv der Pharmacie.
Berichte.....	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Biologie.....	Comptes rendus hebdomadaires des séances et mémoires de la Société de Biologie.
Bulletin.....	Bulletin de la Société chimique de France.
Ch. Cent.....	Chemische Centralblatt.
Ch. Ind.....	The Journal of the society of chemical industry.
Ch. News.....	The Chemical News.
Ch. Soc.....	Journal of the Chemical Society.

Comptes rendus..	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
Gazzetta	Gazzetta chimica italiana.
Jahresbericht.....	Jahresbericht ueber die Fortschritte der Chemie.
Journal.....	Journal de Pharmacie et de Chimie.
Monatshefte	Monatshefte fur Chemie.
Moniteur	Le Moniteur scientifique du D ^r Quesneville.
N. Rep.....	Neues Repertorium fur Pharmacie.
Pharmacy.....	The American Journal of Pharmacy.
Physik. Ch.....	Zeitschrift fur physikalische Chemie.
Physiol. Ch.....	Hoppe Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie.
Prakt. Ch.....	Journal fur praktische Chemie.
Proc. Roy.....	Proceedings of the Royal Society of London.
Recueil.....	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Répertoire.....	Répertoire de Pharmacie (Bouchardat).
Revue.....	Revue générale des Sciences pures et appliquées (revue verte).
Sc. et A.....	The American Journal of Science and Arts (Sillimann).
Soc. R.....	Journal de la Société physico-chimique russe.
Zeitschrift.....	Zeitschrift fur Chemie.

1 FOURCROY et VAUQUELIN. — Annales, 1^{re} série, t. 31, p. 48-71 (1799).

2 FOURCROY ET VAUQUELIN. — Annales, 1^{re} série, t. 32, p. 80-112 (1799).

— Annales, 1^{re} série, t. 32, p. 113-162 (1799).

3 FOURCROY (A.-F.). — Système des connaissances chimiques et de leurs applications aux phénomènes de la nature et de l'art.

(6 vol. in-4°, dont 1 vol. de Table de matières.)

Paris. Baudouin, imprimeur (1800).

t. 1. Discours préliminaire, p. CXXXI.

4 Même ouvrage, t. 5, p. 460.

Nota. — L'ouvrage est également édité en 11 volumes in-8° exigeant naturellement une autre pagination.

- 5 ROUELLE. — Observations sur l'urine humaine et sur celles de vache et de cheval comparées ensemble.
Journal de médecine, chirurgie, pharmacie, etc., t. 40, p. 451-468 (1773).
Titre II. — Des substances contenues dans l'urine humaine.
- 6 SCHEELÉ. — Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Suède, t. 36, p. 327 (1775-1776).
- 7 ROLLO (JOHN). — An account of two cases of the diabetes mellitus.. suivi de CRUICKSANK (W.) : Expériences. Londres, 2 vol. in-8° (1797).
- Annales, 1^{re} série, t. 24, p. 175-189 (1797).
- Annales, 1^{re} série, t. 29, p. 209-220.
- 8 FOURCROY et VAUQUELIN. — Mémoire sur l'urine du cheval comparée à l'urine de l'homme et sur plusieurs points de physique animale.
Mémoires de l'Institut national des Sciences et Arts, t. 2, p. 431-459 (1799).
- 8 bis BERZELIUS. — View of the progress and present state of animal chemistry, p. 201.
- 9 DAVY (JOHN). — Philosophical transactions, 144 (1812).
- Bibliothèque britannique, t. 51.
- Annales, 1^{re} série, t. 87, p. 315-327 (1813).
- Consulter MATTHEWS (F.-E.). — Ch. News, volume 61, p. 264 (1890).
- 10 PROUT (WILLIAM). — Annals of Philosophy, by Thomson, volume II, p. 354 (1818).
- Medic. chirurg. Transactions, t. 8.
- Annales, 2^e série, t. 10, p. 369-388 (1819).
- 11 PROUST. — Annales, 2^e série, t. 14, p. 257-288 (1820).
- 12 VAUQUELIN. — Annales, 2^e série, t. 25, p. 423-426 (1824).
- Journal, 2^e série, t. 10, p. 453-454 (1824).
- 13 WOHLER (F.). — Académie royale des Sciences de Stockholm, p. 271 (1824).
- Annalen (Pog.), t. 3, p. 177-182 (1825).
- Annales, 2^e série, t. 49, p. 20-25 (1832).
- 14 WOHLER (F.). — Annalen (Pog.), t. 12, p. 253-256 (1828).
- Annales, 2^e série, t. 37, p. 330-334 (1828).
- 15 WOHLER (F.). — Annalen (Pog.), t. 15, p. 529 et 619-630 (1829).
- Annales, 2^e série, t. 43, p. 64-74 (1830).

- 16 DUMAS (J.-B.). — Annales, 2^e série, t. 44, p. 273-278 (1830).
 — Journal, 2^e série, t. 16, p. 675-685 (1830).
 — Annalen (Pog.), t. 19, p. 487-493 (1830).
- 17 BÉRARD (M.-J.-E.), licencié ès sciences. — Essai sur l'analyse des substances animales. Thèse de la Faculté de Médecine de Montpellier (22 p.), 9 juillet 1817.
 — Annales, 2^e série, t. 5, p. 290-298 (1817).
- 18 PRÉVOST (J.-L.) et DUMAS (J.-B.). — Annales, 2^e série, t. 23, p. 90-104 (1823).
- 19 URÉ (Dr ANDREW). — Annals of Philosophy.
 — Annales, 2^e série, t. 23, p. 377-396 (1823).
- 20 LIEBIG (J.) et WOHLER (F.). — Annalen (Pog.), t. 20, p. 369-400 (1830).
 — Annales, 2^e série, t. 46, p. 25-61 (1831).
- 21 LIEBIG (JUSTUS). — Annales, 2^e série, t. 47, p. 147-197 (1831).
- 22 CLOEZ (S.). — Annales, 3^e série, t. 68, p. 394-409 (1863).
- 23 KJELDAHL (J.). — Comptes rendus du laboratoire de Carlsberg, 2^e volume, 1^{re} livraison (1883).
 — Moniteur, t. 25 (3^e série, t. 13), p. 1101-1106 (1883).
- 24 CHENEL (L.). — Bulletin, 3^e série, t. 7, p. 321-327 (1892).
- 25 BENEDICT (FRANCIS-GANO). — American, vol. 23, p. 334-352 (1900).
- 26 DONZÉ (G.) et LAMBLING (E.). — Biologie, t. 55, p. 968-971 (1903).
- 27 GAUTIER (ARMAND). — Comptes rendus, t. 63, p. 920-924 (1866).
 — Comptes rendus, t. 65, p. 468-472 (1867).
 — Comptes rendus, t. 65, p. 862-865 (1867).
 — Comptes rendus, t. 65, p. 901-902 (1867).
 — Annales, 4^e série, t. 17, p. 103-260 (1869).
 — Bulletin, 2^e série, t. 8, p. 216-220 (1867).
 — Bulletin, 2^e série, t. 8, p. 284-295 (1867).
 — Bulletin, 2^e série, t. 8, p. 395-401 (1867).
 — Bulletin, 2^e série, t. 9, p. 2-6 (1868).
 — Bulletin, 2^e série, t. 11, p. 211-225 (1869).
- 28 NEF (J. U.). a). — Annalen (Lieb), t. 270, p. 267-335 (1892).
 — Bulletin, 3^e série, t. 10, p. 774-778 (1893).
 — b) Annalen (Lieb), t. 280, p. 291-342 (1894).
 — Bulletin, 3^e série, t. 14, p. 385-391 (1895).
 — c) Annalen (Lieb.), t. 287, p. 265-359 (1895).

- Bulletin, 3^e série, t. 16, p. 241-248 (1896).
- 29 DUMAS (J.) et PELIGOT (E.). — Annales, 2^e série, t. 58, p. 5-74 (1835).
- 30 MOSSLER (G.). — Monatshefte, t. 29, p. 573-583 (1908).
- Bulletin, 4^e série, t. 6, p. 981-982 (1910).
- 31 THIELE (JOHANNES). — Berichte, 26^e année, t. 3, p. 2645-2647 (1893).
- Bulletin, 3^e série, t. 12, p. 318-319 (1894).
- 32 MORIN (A.). — Annales, 2^e série, t. 61, p. 5-37 (1836).
- 33 WALKER (JAMES) et WOOD (JOHN K.). — Ch. Soc., vol. 77, p. 21-33 (1900).
- 34 LOSSEN (W.). — Annalen (Lieb.), 6^e supplément, p. 220-247 (1868).
- LOSSEN (W.) et SCHIFFERDECKER (P.). — Zeitschrift, 14^e année (nouvelle série, t. 7), p. 594-597 (1871) et Bulletin, 2^e série, t. 17, p. 345-347 (1872).
- Annalen (Lieb.), t. 166 (nouvelle série, t. 90), p. 295-320 (1873) et Bulletin, 2^e série, t. 20, p. 181 (1873).
- 35 TIEMANN (FERD) et KRÜGER (PAUL). — Berichte, 17^e année, p. 1685-1698 (1884).
- Bulletin, 2^e série, t. 44, p. 390-392 (1885).
- 36 BOUVEAULT (L.). — Revue, t. 17, p. 941-947 (1906).
- 37 STIEGLITZ (JULIUS) et KEE (RALPH H. MC.). — Berichte, 32^e année, t. 1, p. 1494-1496 (1899).
- Berichte, 33^e année, t. 1, p. 807-812 (1900) et Bulletin, 3^e série, t. 24, p. 500-501 (1900).
- Berichte, 33^e année, t. 2, p. 1517-1519 (1900) et Bulletin, 3^e série, t. 24, p. 840 (1900).
- KEE (RALPH H. MC.). — American, vol. 26, p. 209-264 (1901) et Bulletin, 3^e série, t. 26, p. 1071-1075 (1901).
- 38 HOWARD. — Annales, 1^{re} série, t. 38, p. 322-328 (1801).
- 39 LIEBIG et GAY-LUSSAC. — Annales, 2^e série, t. 25, p. 285-311, (1824).
- 40 GAUTIER (ARMAND). — Comptes rendus, t. 98, p. 1523-1526, (1884).
- Bulletin, 2^e série, t. 42, p. 141-146 (1884).
- Journal, 5^e série, t. 10, p. 104-105 (1884).
- 41 GLADSTONE (JOHN HALL). — Annalen (Lieb.), t. 66, p. 1-5 (1848).
- Journal, 3^e série, t. 14, p. 160 (1848).

- Annuaire de Chimie, par E. MILLON et J. REISET, p. 303-304 (1849).
- 42 WARREN (H.-N.). — Ch. News, t. 64, p. 28 (1891).
- Bulletin, 3^e série, t. 8, p. 89 (1892).
- 43 CHICHKOFF (LÉON). — Annalen (Lieb.), t. 101 (nouvelle série, t. 25), p. 213-217 (1857).
- Annales, 3^e série, t. 49, p. 310-338 (1857).
- 44 DESSAIGNES (V.). — Journal, 3^e série, t. 25, p. 23-31 (1854).
- 45 LIEBIG. — Handwörterbuche der Chemie. Article: Organische Basen.
- 46 ERDMANN (O.-L.). — Prakt. Ch., t. 25, p. 497-508 (1842).
- 47 PELOUZE (J.). — Comptes rendus, t. 15, p. 469-477 (1842).
- Journal, 3^e série, t. 2, p. 343-346 (1842).
- Annales, 3^e série, t. 6, p. 63-73 (1842).
- Prakt. Ch., t. 28, p. 18-28 (1843).
- 48 VRY (J.-E. DE). — Annalen (Lieb.), t. 61, p. 248-250 (1847).
- 49 WALKER (JAMES). — Physik. Ch., t. 4, p. 319-343 (1889).
- 50 WALKER (JAMES) et ASTON (EMILY). — Ch. Soc., vol. 67, p. 576-586 (1895).
- 51 FAWSITT (CHARLES-EDWARD). — Physik. Ch., t. 41, p. 601-629 (1902).
- Bulletin, 3^e série, t. 30, p. 537 (1903).
- 52 WALKER (JAMES) et WOOD (JOHN-K.). — Ch. Soc., vol. 83, p. 484-491 (1903).
- Bulletin, 3^e série, t. 30, p. 1159 (1903).
- 53 WOOD (JOHN KERFOOT). — Ch. Soc., vol. 83, p. 568-578 (1903).
- 54 CAP et HENRY. — Journal, 2^e série, t. 25, p. 133-147 (1839).
- Pharmacy, t. 12 (nouvelle série, vol. 6), p. 149-160 (1841).
- 55 LE CANU (L.-A.). — Journal, 2^e série, t. 17, p. 649-652 (1831).
- 56 REGNAULT (V.). — Annales, 2^e série, t. 68, p. 113-160 (1838).
- Prakt. Ch., t. 16, p. 257-290 (1839).
- 57 LEHMANN (C.-G.). — Prakt. Ch., t. 25, p. 1-29 (1842).
- 58 MARCHAND (R.-F.). — Prakt. Ch., t. 34, p. 248-250 (1845).
- 59 MARCHAND (R.-F.). — Prakt. Ch., t. 35, p. 481-485 (1845).
- 60 FEHLING (H.). — Annalen (Lieb.), t. 55, p. 249-250 (1845).
- 61 CLOEZ (S.) et CANNIZZARO. — Comptes rendus, t. 32, p. 62-64 (1851).
- 62 MARIGNAC. — Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Genève (1855).
- Jahresbericht, p. 729 (1855).

- Comptes rendus, t. 42, p. 288-290 (1856). (Extrait incomplet).
- Ch. Cent., p. 178-180 (1856).
- 63 THIELE (JOHANNES) et UHLFELDER (EMIL). — Annalen (Lieb.), t. 303, p. 93-107 (1898).
- 64 REISET (J.) et MILLON (E.). — Comptes rendus, t. 16, p. 1190-1194 (1843).
- Annales, 3^e série, t. 8, p. 280-292 (1843).
- 65 WIEDEMANN (G.). — Inaugural dissertatio : de novo quodam corpore ex urea producto. Berol (1847).
- Prakt. Ch., t. 42, p. 255-256 (1847).
- Prakt. Ch., t. 43, p. 271-280 (1848).
- Annalen (Pog.), t. 74, p. 67-84 (1848).
- Annalen (Lieb.), t. 68, pp. 323-326 (1848).
- Journal, 3^e série, t. 13, p. 373 (1848).
- 66 BOUCHARDAT (G.). — Faits pour servir à l'histoire de l'urée. Thèse de la Faculté de Médecine de Paris (40 p.), 5 avril 1869.
- Répertoire, t. 25, p. 377-411 (1869).
- Moniteur, t. 11 (2^e série, t. 6), p. 533-544 (1869).
- 67 MATIGNON (CAMILLE). — Annales, 6^e série, t. 28, p. 70-125 (1893).
- 68 BERTHELOT (M.) et PETIT (P.). — Comptes rendus, t. 109, p. 759-764 (1889).
- Bulletin, 3^e série, t. 3, p. 329-331 (1890).
- Annales, 6^e série, t. 20, p. 13-20 (1890).
- 69 BOYMOND (MARC). — De l'urée ; physiologie, chimie, dosage. Thèse de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Paris (164 p.) (1872).
- 70 LACHMAN (ARTHUR) et THIELE (JOHANNES). — Berichte, 27^e année, t. 2, p. 1519-1520 (1894) et Bulletin, 3^e série, t. 12, p. 1208 (1894).
- Annalen (Lieb.), t. 288, p. 267-311 (1895) et Bulletin 3^e série, t. 16, p. 438-442 (1896).
- 71 MILLON. — Annales, 3^e série, t. 8, p. 233-238 (1843).
- 72 SILBERRAD (OSWALD) et SMART (BERTRAM-J.). — Ch. Ind., vol. 25, p. 156-157 (1906).
- Bulletin, 3^e série, t. 36, p. 782 (1906).
- 73 FRANCHIMONT (A.-P.-N.). — Académie royale des Sciences d'Amsterdam, séance du 26 mai 1883.
- Recueil, t. 2, p. 94-98 (1883).
- Bulletin, 2^e série, t. 40, p. 539-541 (1883).

- 74 FRANCHIMONT (A.-P.-N.). — Recueil, t. 2, p. 329-349 (1883)
et Recueil, t. 3, p. 216-230 (1884).
— Bulletin, 2^e série, t. 44, p. 456-458 (1885).
- 75 BUNTE (HANS). — Annalen (Lieb.), t. 151 (nouvelle série, t. 75),
p. 181-185 (1869).
— Annales, 4^e série, t. 21, p. 315 (1870).
— Bulletin, 2^e série, t. 13, p. 237 (1870).
- 76 SCHWARTZ. — Polytechnisches Journal von Emil Maximilian
Dingler, t. 191, p. 396-400 (1869).
— Bulletin, 2^e série, t. 12, p. 167 (1869).
- 77 LEHMANN. — N. Rep., t. 15, p. 224-225 (1866).
- 78 SCHMELTZER (M.) et BIRNBAUM (K.). — Zeitschrift, 12^e année
(nouvelle série, t. 5), p. 206-209 (1869).
— Bulletin, 2^e série, t. 12, p. 257-258 (1869).
- 79 HLASIWETZ (II.). — Sitzungsberichte der konigl. Akad. d.
Wissensch. Wien., t. 20, p. 207 (1856).
— Prakt. Ch., t. 69, p. 100-111 (1856).
- 80 HENTSCHELL (WILLIBALD). — Berichte, 17^e année, p. 1284-
1289 (1884).
— Bulletin, 2^e série, t. 44, p. 336-338 (1885).
- 81 EGKENROTH (HUGO). — Archiv., t. 224 (3^e série, t. 24), p. 623-
625 (1886).
— Bulletin, 2^e série, t. 46, p. 672 (1886).
— Jahresbericht, p. 548 (1886).
- 82 PHILIP (JAMES-CHARLES). — Ch. Soc., vol. 83, p. 814-834
(1903).
- 83 KREMANN (R.) et RODINIS (O.). — Monatshefte, t. 27, p. 125-
179 (1906).
— Bulletin, 4^e série, t. 2, p. 412 (1907).
- 84 KREMANN (R.). — Monatshefte, t. 28, p. 1125-1136 (1907).
— Bulletin, 4^e série, t. 4, p. 467 (1908).
- 85 SCHEITZ (E.), MARSH (J.-E.), GEUTHER (A.). — Zeitschrift (nou-
velle série, t. 4), p. 299 (1868).
— Iena' sche Zeitschrift, t. 4, p. 1 (1868).
— Bulletin, 2^e série, t. 10, p. 457-460 (1868).
- 86 MATIGNON (CAMILLE). — Comptes rendus, t. 112, p. 1367-1369
(1891).
- 87 MATIGNON (CAMILLE). — Bulletin, 3^e série, t. 11, p. 575 (1894).
- 88 BAUM (FRITZ). — Berichte, 41^e année, t. 1, p. 525-532 (1908).
— Bulletin, 4^e série, t. 6, p. 633-634 (1909).
- 89 DESSAIGNES (V.). — Journal, 3^e série, t. 32, p. 37-50 (1857).

- 90 BERZELIUS. — Lehrb, 9, p. 443.
- 91 KIRKALDY (PATRICK H.). — Ch. News, vol. 66, p. 52 (1892).
- 92 LOSCHMIDT (J.). — Wien. Acad. Ber. 51 (2^e partie), 7, 384.
— Wien. Acad. Anzeiger, 3, 73 (1865).
— Jahresbericht, p. 374-377 (1865).
- 93 SCHIEL (J.). — Annalen (Lieb.), t. 112 (nouvelle série, t. 36),
p. 73-80 (1859).
— Répertoire de chimie pure, p. 190 (1860).
- 94 LUBAVIN (N.). — Annalen (Lieb.), 8^e supplément, p. 80-87
(1870-1872).
— Bulletin, 2^e série, t. 14, p. 331-332 (1870).
- 95 MATIGNON (CAMILLE). — Annales, 6^e série, t. 28, p. 289-394
(1893).
- 96 LOSCHMIDT (J.). — Wien. Acad. Ber. 52, 2^e partie, p. 238.
— Wien. Acad. Anzeiger 130 (1865).
— Jahresbericht, p. 656-658 (1865).
- 97 TOPIN. — Thèse citée par Wyruboff: Bulletin, 3^e série, t. 11,
p. 820 (1894).
- 98 ZERNIK (D^r F.). — Apotheker Zeitung, 21^e année, p. 463-464
(1906).
— Journal, 6^e série, t. 24, p. 311 (1906).
- 99 FENTON (HENRY-J. HORSTMAN). et JONES (HUMPHREY OWEN).
— Ch. Soc., vol. 79, p. 91-101 (1901).
— Bulletin, 3^e série, t. 26, p. 198 (1901).
- 100 CLERMONT (ARTHUR). — Comptes rendus, t. 76, p. 774-775
(1873).
— Annales, 5^e série, t. 2, p. 401-421 (1874).
- 101 GRIMAUZ (EDOUARD). — Comptes rendus, t. 79, p. 526-529
(1874) et Comptes rendus, t. 79, p. 1304-1307 (1874).
— Annales, 5^e série, t. 11, p. 356-432 (1877).
- 102 BOETTINGER (CARL). — Archiv., t. 232 (3^e série, t. 32), p. 346-
349 (1894).
— Berichte (Referate Patente Nekrologe), t. 27, p. 882 (1894).
- 103 LEA (CAREY). — Sc. et A. (2), 26, 279 (1858).
— Jahresbericht, p. 414-417 (1858).
— Chemical Gazette, p. 1 (1859).
— Ch. Cent., p. 121 (1859).
— Répertoire de chimie pure et appliquée, p. 227-230 (1858-1859).
- 104 SMOLKA (ALOIS). — Monatshefte, t. 6, p. 915-926 (1885).
— Bulletin, 2^e série, t. 46, p. 587-588 (1886).

- 105 LESCŒUR (JEAN-AUGUSTE-LÉON). — Sur l'extraction de l'urée contenue dans l'urine.
Thèse de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille, 20 juillet 1908.
- 106 BRANDES (RODOLPHE). — *Annal. des Pharm.*, 2^e série, t. 18, p. 65.
— Cité par Cap et Henry : *Journal*, 2^e série, p. 202-204 (1840).
- 107 WOHLER (F.) et FRERICH (F.). — *Annalen (Lieb.)*, t. 65, p. 335-349 (1848).
- 108 BERTAGNINI (CÉSAR). — *Comptes rendus*, t. 31, p. 490-491 (1850).
- 109 JAFFÉ (M.). — *Berichte*, 7^e année, t. 2, p. 1673-1679 (1874).
- 110 SIEBER (N.) et SMIRNOW (A.). — *Monatshefte*, t. 8, p. 88-93 (1887).
— *Bulletin*, 2^e série, t. 48, p. 458 (1887).
- 111 JAFFÉ (M.) et COHN (RUD.). — *Berichte*, 20^e année, p. 2311-2317 (1887).
- 112 FINCKH (C.). — *Annalen (Lieb.)*, t. 124 (nouvelle série, t. 48), p. 331-337 (1862).
— *Annales*, 3^e série, t. 67, p. 493-496 (1863).
- 113 KODWEISS (F.). — *Annalen (Pog.)*, t. 19, p. 1-25 (1830).
- 114 WELTZIEN (C.). — *Annalen (Lieb.)*, t. 107 (nouvelle série, t. 31), p. 219-223 (1858).
— *Répertoire de chimie pure et appliquée*, p. 72-73 (1858-1859).
— *Annales*, 3^e série, t. 54, p. 317-320 (1858).
- 115 WELTZIEN (C.). — *Annalen (Lieb.)*, t. 132 (nouvelle série, t. 56), p. 219-221 (1864).
— *Bulletin*, 2^e série, t. 3, p. 303 (1865).
- 116 WELTZIEN (C.). — *Annalen (Lieb.)*, t. 132 (nouvelle série, t. 56), p. 222-224 (1864).
— *Bulletin*, 2^e série, t. 3, p. 303-304 (1865).
- 117 HERZIG (J.). — *Monatshefte*, t. 2, p. 410-415 (1881).
- 118 CLAUS (AD.) et PUTENSEN (O.). — *Prakt. Ch.*, 2^e série, t. 38, p. 208-229 (1888).
- 119 MULDER (E.). — *Berichte*, 6^e année, p. 1010-1015 (1873).
— *Bulletin*, 2^e série, t. 20, p. 536-538 (1873).
- 119 bis MULDER (E.). — *Berichte*, 7^e année, t. 2, p. 1631-1634 (1874).
— *Bulletin*, 2^e série, t. 23, p. 549-550 (1875).
- 120 MOHLAU (R.) et LITTER (HANS). — *Prakt. Ch.*, 2^e série, t. 73, p. 472-487 (1906).
— *Bulletin*, 4^e série, t. 2, p. 474-476 (1907).

- 121 DRYGIN (A.). — *Rivista di chimica e di farmacologia*.
— *Annali di chimica* (1879).
— *Z. rusk. chim. obsc.*, t. 13, p. 32-36 (1881).
— *Ch. Cent.* 3^e série, t. 12, p. 245 (1881).
— *Ch. Soc.*, vol. 42, p. 74 (1882).
— *Journal*, 4^e série, t. 29, p. 342 (1879).
— *Bulletin*, 2^e série, t. 35, p. 561 (1881).
- 122 JAFFÉ (KARL). — *All.*, t. 17, p. 342-343 (1879).
— *Journal*, 5^e série, t. 1, p. 153 (1880).
- 123 GOWAN (GEORGE MC.). — *Ch. Soc.*, vol. 51, p. 666-672 (1887).
— *Bulletin*, 3^e série, t. 1, p. 737-738 (1889).
- 124 KNOP (W.). — *Jahresbericht*, p. 146 (1858).
— *Ch. Cent.*, p. 388-399 et 404-407 (1858).
— *Prakt. Ch.*, t. 74, p. 41-62 (1858).
- 125 FRANKLIN (EDWARD C.) et STAFFORD (ORIN F.). — *American*, vol. 28, p. 83-107 (1902).
— *Bulletin*, 3^e série, t. 30, p. 228-229 (1903).
- 126 JOANNIS. — *Comptes rendus*, t. 115, p. 820 (1898).
— *Annales*, 8^e série, t. 7, p. 5-118 (1906).
- 127 RUFF (OTTO) et GEISEL (EMIL). — *Berichte*, 39^e année, t. 1, p. 828-843 (1906).
— *Bulletin*, 3^e série, t. 36, p. 1318-1319 (1906).
- 128 RUFF (OTTO) et ZEDNER (JULIAN). — *Berichte*, 41^e année, t. 2, p. 1948-1960 (1908).
— *Bulletin*, 4^e série, t. 4, p. 1397-1398 (1908).
- 129 WERTHER. — *Prakt. Ch.*, t. 35, p. 51-66 (1845).
— *Journal*, 3^e série, t. 8, p. 293-298 (1845).
- 130 GUIBOURT. — *Journal*, 2^e série, t. 17, p. 521 (1831).
- 131 DUMAS (J.-B.) : De l'action du calorique sur les corps organiques, application aux opérations pharmaceutiques. Thèse de la Faculté de Médecine de Paris (Concours pour une chaire de chimie organique et de pharmacie) (108 p.), mars 1838.
- 132 LE CANU (L. R.). — *Annales*, 2^e série, t. 74, p. 90-99 (1840).
- 133 HUSSON (CAMILLE-LOUIS). — De l'urée au point de vue chimique et physiologique. Thèse de l'Ecole supérieure de Pharmacie de Strasbourg (110 p.), 12 août 1867.
- 134 BECKMANN (O.). — *Annalen* (Lieb.), t. 91 (nouvelle série, t. 15), p. 367-368 (1854).

- Annales, 3^e série, t. 43, p. 366-367 (1855).
- 135 CHESTAKOF (P. I.). — Soc. R., t. 35, p. 850-852 (1903) et Bulletin, 3^e série, t. 32, p. 1183-1184 (1904).
- Soc. R., t. 37, p. 1-8 (1905) et Bulletin, 3^e série, t. 36, p. 190 (1906).
- 136 FRANKLIN (EDWARD C.) et KRAUS (CHARLES A.). — American, vol. 23, p. 277-313 (1900).
- Bulletin, 3^e série, t. 24, p. 860-862 (1900).
- 137 MONGEZ (l'ainé). — Journal de physique [cité dans le Système des connaissances chimiques de A. F. FOURCROY, p. 467].
- 138 DUMAS (J.-B.). — Traité de chimie appliquée aux arts, t. 7.
- 139 MENSCHUTKIN (BORIS N.). — Soc. R., t. 38 (1906) et Ch. Soc., vol. 92, p. 19 (1907).
- Soc. R., t. 39, p. 168-179 (1907) et Bulletin, 4^e série, t. 4, p. 1609-1610 (1908).
- Anorg., t. 61, p. 113-118 (1909).
- 140 PORCHER (CH.) et BRISAC (M.). — Bulletin, 3^e série, t. 29, p. 593-594 (1903).
- Ch. Soc., vol. 84, t. 1, p. 618 (1903).
- 141 GAL (H.). — Comptes rendus, t. 96, p. 1315 (1883).
- Bulletin, 2^e série, t. 39, p. 647-648 (1883).
- 142 NEUBAUER (C.) et KERNER (G.). — Annalen (Lieb.), t. 101 (nouvelle série, t. 25), p. 337-344 (1857).
- 143 SELL (W.-J.). — Proc. Roy., vol. 33, p. 267-274 (1882).
- 144 JORGENSEN (S.-M.). — Prakt. Ch., 2^e série, t. 30, p. 1-32 (1884).
- 145 SELL (W.-J.) et LEWIS (W.-J.) (ce dernier pour la cristallographie). — Proc. Roy., vol. 45, p. 321-345 (1889).
- 146 PETERSEN (JULIUS). — Physik. Ch., t. 10, p. 580-592 (1892).
- — Physik. Ch., t. 22, p. 410 (1897).
- PETERSEN (EMIL). — Physik. Ch., t. 39, p. 249-252 (1901).
- 147 WERNER (A.) et KALKMANN. — Annalen (Lieb.), t. 322, p. 296-351 (1902).
- 148 PFEIFFER (P.). — Berichte, 36^e année, p. 1926-1929 (1903).
- Bulletin, 3^e série, t. 32, p. 31 (1904).
- 149 BLOMSTRAND (C.-W.). — Berichte, 4^e année, p. 40-52 (1871).
- — Berichte, 4^e année, p. 711-717 (1871).
- JORGENSEN (S.-M.). — Prakt. Ch., 2^e série, t. 18, p. 209-247 et p. 248 (1878).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 19, p. 49-69 (1879).

- CHRISTENSEN (ODIN-T.). — Prakt. Ch., 2^e série, t. 23, p. 26-54 (1881).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 23, p. 54-58 (1881).
- JORGENSEN (S.-M.). — Prakt. Ch., 2^e série, t. 23, p. 227-263 (1881).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 29, p. 409-422 (1884).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 30, p. 1-32 (1884).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 31, p. 49-93 (1885).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 31, p. 262-272 (1885).
- — Prakt. Ch., 2^e série, t. 35, p. 417-448 (1887).
- 150 WERNER (ALFRED). — Anorg., t. 3, p. 267-330 (1893).
- — Anorg., t. 8, p. 153-188 (1895).
- — Anorg., t. 8, p. 189-197 (1895).
- — Anorg., t. 9, p. 382-417 (1895).
- — Anorg., t. 14, p. 21-27 (1897).
- — Anorg., t. 14, p. 28-41 (1897).
- 151 WERNER (ALFRED). — Annalen (Lieb.), t. 322, p. 261-296 (1902).
- 152 WOHLER. — Annalen (Pog.), t. 33, p. 341-343 (1834).
- 153 HEINTZE. — Prakt. Ch., 2^e série, t. 4, p. 211-226 (1871).
- 154 RIDEAL (SAMUEL). — Ch. Soc., vol. 49, p. 367-369 (1886).
- 155 SCHEIBLER. — Berichte, 5^e année, p. 801 (1872).
- Bulletin, 2^e série, t. 19, p. 23-25 (1873).
- 156 PFLUGER et BLEIBTREN. — Pfluger's Archiv., t. 44, p. 78-113.
- 157 HIRSCHLER (H.). — Physiol. Ch., t. 11, p. 25-40 (1887).
- Bulletin, 2^e série, t. 48, p. 459-460 (1887).
- 158 CHASSEVANT (ALLYRE). — Bulletin, 3^e série, t. 19, p. 255 (1898).
- 159 MOREIGNE (HENRI). — Journal, 6^e série, t. 8, p. 241-245 (1898).
- 160 DONZÉ (G.) et LAMBLING (E.). — Biologie, t. 55 (11^e série, t. 5), p. 539-542 (1903).
- Journal, 6^e série, t. 18, p. 515-526 (1903).
- 161 RUSPAGGIARI (G.). — Gazzetta, 27^e année, vol. 27, 1^{re} partie, p. 1-13 (1897).
- Ch. Soc. vol. 72, 1^{re} partie, p. 328-329 (1897).
- Bulletin, 3^e série, t. 18, p. 959-960 (1897).
- PESCI (L.). — Anorg., t. 15, p. 208-233 (1897) [Le Titre 15 est un extrait du mémoire de Ruspaggiari].
- Bulletin, 3^e série, t. 20, p. 89 (1898).
- Bulletin, 3^e série, t. 20, p. 349-350 (1898).
- 162 BALESTRA (E.). — Gazzetta, 22^e année, vol. 22, 2^e partie, p. 557-563 (1892).

- 163 DESSAIGNES (V.). — Comptes rendus, t. 33, p. 712-713 (1851).
 — Annales, 3^e série, t. 34, p. 143-153 (1852).
 — Annalen (Lieb.), t. 82 (nouvelle série, t. 6), p. 231-240 (1852).
- 164 LIEBIG (JUSTUS). — Annalen (Lieb.), t. 85 (nouvelle série, t. 9), p. 289-328 (1853).
 — Annales, 3^e série, t. 39, p. 86-109 (1853).
 — Journal, 3^e série, t. 24, p. 299-304 (1853).
- 165 LIEBIG (JUSTUS). — Annalen (Lieb.), t. 80 (nouvelle série, t. 4), p. 123-124 (1851).
- 166 LIEBIG (JUSTUS). — Annalen (Lieb.), t. 81 (nouvelle série, t. 5), p. 128 (1852).
- 167 WACKENRODER (H.). — Annalen (Lieb.), t. 41, p. 315-322 (1842).
- 168 MORSE (HARRY). — Physik. Ch., t. 41, p. 709-734 (1902).
- 169 BUTTLE (B.-H.) et HEWITT (J.-T.). — Ch.^s Soc., vol. 93, p. 1405-1416 (1908).
 — Bulletin, 4^e série, t. 6, p. 981 (1909).
- 170 MULDER (E.). — Berichte, 6^e année, p. 1019-1021 (1873).
 — Bulletin, 2^e série, t. 20, p. 539 (1873).
- 171 KUTSCHER (FR.) et OTORI (J.). — Physiol. Ch., t. 43, p. 93-108 (1905).
 — Bulletin, 3^e série, t. 34, p. 493-494 (1905).
- 172 TAFEL (JULIUS) et ENOCH (CARL). — Berichte, 23^e année, p. 1550-1554 (1890).
 — Bulletin, 3^e série, t. 5, p. 36-37 (1891).
- 173 CASTORO (NICOLA). — Gazzetta, 37^e année, vol. 37, 1^{re} partie, p. 310-312 (1907).
 — Bulletin, 4^e série, t. 6, p. 1075 (1909).
- 174 HEINTZ (W.). — Annalen (Lieb.), t. 202, p. 264-268 (1880).
 — Bulletin, 2^e série, t. 35, p. 242-243 (1881).
- 175 LOSSEN. — Annalen (Lieb.), t. 201, p. 369-376 (1880).
- 176 HEINTZ (W.). — Annalen (Lieb.), t. 198, p. 91-94 (1879).
 — Ch. Soc., vol. 38, p. 104-105 (1880).
 — Bulletin, 2^e série, t. 34, p. 245 (1880).
- 177 PICKARD (ROBERT HOWSON) et KENYON (JOSEPH). — Ch. Soc., vol. 91, p. 896-905 (1907).
 — Bulletin, 4^e série, t. 4, p. 80-81 (1908).
- 178 DRECHSEL (E.). — Prakt. Ch., 2^e série, t. 20, p. 469-475 (1879).
 — Bulletin, 2^e série, t. 34, p. 96-98 (1880).
- 179 SEYEWETZ et POIZAT. — Bulletin, 4^e série, t. 7, p. 500-501 (1910).

- 180 ROBIN (CH.) et VERDEIL (F.). — Traité de chimie anatomique et physiologique normale et pathologique ou Des principes immédiats normaux et morbides qui constituent le corps de l'homme et des mammifères. Paris, 3 vol. in-8°, avec atlas de 45 planches (1853).
- 181 DIVERS (EDWARD). — Ch. Soc., vol. 23 (nouvelle série, vol. 8), p. 171-279 (1870).

TABLE DES MATIÈRES

GÉNÉRALITÉS SUR L'URÉE

CHAPITRE I. — ÉTYMOLOGIE

	Pages
1° Étymologie du mot Urée.....	13
2° Étymologie du mot Urine.....	14

CHAPITRE II. — HISTORIQUE

1° Période antérieure à 1773.....	15
2° Période de 1773 à 1830.....	16
3° Période de 1830 à nos jours.....	24

CHAPITRE III. — CONSTITUTION

1° Composition qualitative.....	25
2° Composition quantitative et Formule brute.....	26
3° Formule moléculaire.....	28
4° Formule de constitution.....	29

CHAPITRE IV. — SYNONYMIES

1° Synonymes français.....	35
2° Synonymes étrangers.....	38

CHAPITRE V. — ISOMÉRIE ET POLYMÉRIE

I. — ISOMÉRIE

A. — *Isomères à carbone tétravalent*

1° Isocyanate d'ammonium.....	39
A. Cornet	

2° Isurétine, Méthényl-amidoxime.....	40
3° Iso-urée, Pseudo-urée, Psi-urée.....	41

B. — *Isomères à carbone bivalent*

1° Fulminate d'ammoniaque.....	42
--------------------------------	----

II. — POLYMÉRIE

1° Isocynurate d'ammonium.....	44
--------------------------------	----

SELS DE L'URÉE

CHAPITRE I. — CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

1. Théorie ancienne.....	47
2° Théorie actuelle.....	48

CHAPITRE II

COMBINAISONS MÉTALLOIDIQUES

I. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CHLORE

1° Chlorhydrate d'urée.....	52
2° Chlorhydrate d'urée.....	53

II. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU SOUFRE

1° Sulfhydrate d'urée.....	60
2° Sulfate d'urée.....	60

III. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'AZOTE

1° Nitrate d'urée.....	61
------------------------	----

IV. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU PHOSPHORE

1° Phosphate d'urée.....	79
2° Phosphate d'urée.....	81

V. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CARBONE

1. *Avec les composés ternaires*

a) Renfermant C, H, O.

1° Phénate d'urée.....	82
2° Crésylate d'urée.....	87

3° Pyrogallate d'urée	93
4° Formiate d'urée	93
5° Acétate d'urée	94
6° Acétate d'urée	95
7° Valérate d'urée	97
8° Benzoate d'urée	97
9° Cinnamate d'urée	98
10° Oxalate d'urée	98
11° Oxalate d'urée	104
12° Malonate acide d'urée	106
13° Malonate neutre d'urée	108
14° Succinate d'urée	108
15° Pimélate d'urée	109
16° Subérate d'urée	109
17° Maléate acide d'urée	109
18° Maléate neutre d'urée	109
19° Fumarate neutre d'urée	110
20° Glycolate d'urée	110
21° Lactate d'urée	111
22° Malate acide d'urée	114
23° Malate neutre d'urée	114
24° Tartrate d'urée	114
25° Tartrate d'urée	115
26° Citrate d'urée	116
27° Citrate d'urée	116
28° Quinate d'urée	117
29° Phlorétate d'urée	117
30° Gallate d'urée	117
31° Oxalacétate d'urée	119
32° Méconate d'urée	120
33° Quercitannate d'urée	120
34° Quinotannate d'urée	121
35° Catéchate d'urée	121
36° Cetrarate d'urée	121
<i>b) Renfermant C, H, N.</i>	
37° Cyanhydrate d'urée	121

2° Avec les composés quaternaires

<i>a) Renfermant C, H, O, Cl.</i>	
38° Chloracétate d'urée	121

39°	Trichloracétate d'urée.....	121
	b) Renfermant C, H, O, Br.	
40°	Tribromopyruvate d'urée.....	122
	c) Renfermant C, H, O, S.	
41°	Benzène-sulfonate d'urée.....	125
	d) Renfermant C, H, O, N.	
42°	Nitrophénate d'urée.....	125
43°	Picrate d'urée.....	128
44°	Picrates doubles d'urée et de potassium.....	130
45°	Picrates doubles d'urée et d'ammonium.....	131
46°	Oxypicrate d'urée.....	131
47°	Glycocollate (ou Amino-acétate) d'urée.....	131
48°	Aspartate d'urée.....	132
49°	Hippurate d'urée.....	132
50°	Paranitrohippurate d'urée.....	133
51°	Pyromucylglycollate d'urée.....	136
52°	Cyanacétate d'urée.....	137
53°	Isocyanate d'urée.....	139
54°	Isocyanurate d'urée.....	139
55°	Parabanate d'urée.....	143
56°	Dialurate d'urée.....	143
57°	Alloxane et Urée.....	144
58°	Urate d'urée.....	144
59°	Alloxantine et Urée.....	145
60°	Chlorhydrate double d'urée et de quinine.....	146
61°	Chlorhydrate double d'urée et de quinidine.....	147
62°	Chlorhydrate double d'urée et de cinchonidine.....	147

3° Avec les composés quinternaires

Renfermant C, H, O, Cl, S.

63°	Trychloro-méthyl sulfinate d'urée.....	148
-----	--	-----

VI. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS

DU SILICIUM

1°	Hydrofluosilicate d'urée.....	149
2°	Hydrofluosilicate d'urée.....	151

CHAPITRE III. — COMBINAISONS MÉTALLIQUES

I. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU POTASSIUM

1° Monopotassium-urée.....	154
2° Dipotassium-urée.....	155

II. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'AMMONIUM

1° Urée et Chlorure d'ammonium.....	156
2° Urée, Chlorure d'ammonium et Acide chlorhy- drique.....	162
3° Urée et Nitrate d'ammonium.....	164

III. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU SODIUM

1° Sodium-urée.....	164
2° Urée et Chlorure de sodium.....	164
3° Urée et Nitrate de sodium.....	167

IV. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CALCIUM

1° Urée et Nitrate de calcium.....	168
------------------------------------	-----

V. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU STRONTIUM

1° Urée et Chlorure de strontium.....	169
2° Urée et Nitrate de strontium.....	170

VI. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU BARYUM

1° Urée et Chlorure de baryum.....	170
2° Urée et Nitrate de baryum.....	170

VII. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DU MAGNÉSIUM

1° Urée et Bromure de magnésium	170
2° Urée et Bromure de magnésium.. . . .	170
3° Urée et Iodure de magnésium.....	172
4° Urée et Nitrate de magnésium.....	172
5° Urée et Phosphate de magnésium.....	173

VIII. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU ZINC

1° Zinco-urée.....	174
2° Urée et Chlorure de zinc.....	175

IX. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DU CADMIUM

1° Urée et Chlorure de cadmium.....	176
-------------------------------------	-----

X. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU FER

1° Urée et Ferrocyanure de potassium.....	177
---	-----

XI. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DU CHROME

1. Chloro-bichlorochromate d'hexa-uréo chrome.....	182
2° Chloro-bichromaté d'hexa-uréo chrome.....	183
3° Bichromate d'hexa-uréo chrome.....	187
4° Chloroplatinate d'hexa-uréo chrome.....	188
5° Chlorure d'hexa-uréo chrome.....	189
6° Sulfate d'hexa-uréo chrome.....	194
7° Nitrate d'hexa-uréo chrome.....	194
8° Hydroxyde d'hexa-uréo chrome.....	195
9° Chromate d'hexa-uréo chrome.....	196
10° Bromure d'hexa-uréo chrome.....	197
11° Iodure d'hexa-uréo chrome.....	198
12° Ferricyanure d'hexa-uréo chrome.....	199
13° Ferrocyanure d'hexa-uréo chrome.....	200
14° Picrate d'hexa-uréo chrome.....	201
15° Chlorure double d'hexa-uréo chrome et de mercure.	202
16° Oxalate double d'hexa-uréo chrome et de chrome	
n° 1.....	203
17° Oxalate double d'hexa-uréo chrome et de chrome	
n° 2.....	204

18° Périodure d'hexa-uréo chrome.....	204
19° Sulfato-périodure d'hexa-uréo chrome.....	206
20° Carbonato-périodure d'hexa-uréo chrome n° 1.....	206
21° Carbonato-périodure d'hexa-uréo chrome n° 2.....	207
22° Perbromure d'hexa-uréo chrome.....	208
23° Sulfato-perbromure d'hexa-uréo chrome.....	209
24° Isosulfocyanate d'hexa-uréo chrome.....	210
25° Isosulfocyanate double d'hexa-uréo chrome et de chrome.....	211
26° Nitrate d'hexa-uréo chrome.....	212
27° Cyanure d'hexa-uréo chrome.....	213
28° Cyanure double d'hexa-uréo chrome et de chrome. Variété jaune.....	214
29° Cyanure double d'hexa-uréo chrome et de chrome. Variété verte.....	216
30° Permanganate d'hexa-uréo chrome.....	217
31° Chloro-sulfate d'hexa-uréo chrome.....	217
32° Bisulfate d'hexa-uréo chrome.....	218
33° Sel double.....	220
34° Sel double.....	220
35° Polysulfure d'hexa-uréo chrome.....	221

XII. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU TUNGSTÈNE

1° Phosphotungstate d'urée.....	222
---------------------------------	-----

XIII. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU CUIVRE

1° Urée et chlorure cuivrique.....	223
------------------------------------	-----

XIV. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DU MERCURE (AU MAXIMUM)

1° Chlorure de mercurio-urée.....	225
2° Chlorure de mercurio-urée et Chlorhydrate d'urée.....	226
3° Hydrate de mercurio-urée et Urée.....	230
4° Hydrate de mercurio-urée et Urée.....	232
5° Hydrate de mercurio-urée.....	235
6° Sulfate de mercurio-urée.....	237
7° Nitrate de mercurio-urée.....	238

8° Nitrate de mercurio-urée et Urée.....	239
9° Nitrate basique de mercurio-urée et Nitrate d'urée.....	242
10° Nitrate basique de mercurio urée.....	244
11° Acétate de mercurio-urée.....	247

APPENDICE. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DU MERCURE (AU MINIMUM)

1° Urée et Nitrate mercurieux.....	248
------------------------------------	-----

XV. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DE L'ARGENT

1° Argento-urée.....	248
2° Argento-urée biiodée.....	253
3° Urée et Nitrate d'argent.....	254
4° Urée et Nitrate d'argent.....	257
5° Nitrate d'argent uréique.....	258

XVI. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS DE L'OR

1° Chloraurate d'urée.....	258
2° Chloraurate d'urée.....	261

XVII. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DU PLATINE

1° Chloroplatinate d'urée.....	262
2° Chloroplatinate d'urée.....	265

XVIII. — COMBINAISONS AVEC LES DÉRIVÉS
DU PALLADIUM

1° Urée et Chlorure palladeux.....	265
CONCLUSIONS.....	273
BIBLIOGRAPHIE.....	275

